

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. Petr Kelíšek



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**FUNKČNÍ ORGANICKO-ANORGANICKÉ
NANOSTRUKTURY**

FUNCTIONAL ORGANIC-INORGANIC NANOSTRUCTURES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petr Kelíšek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1339/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Petr Kelíšek**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Funkční organicko–anorganické nanostruktury

Zadání diplomové práce:

- Literární rešerše z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze, vrstevnatých a gradientních nanostruktur, spektroskopické elipsometrie.
- Praktické zvládnutí technologie přípravy tenkých vrstev/nanostruktur a spektroskopické elipsometrie.
- Příprava organicko–anorganických nanostruktur a jejich analýza pomocí spektroskopické elipsometrie.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Petr Kelíšek
student(ka)

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá přípravou vrstevnatých organicko-anorganických nanostruktur pomocí technologie PECVD a analýzou optických vlastností těchto vrstev pomocí spektroskopické elipsometrie. Teoretická část práce se zabývá popisem tenkých vrstev, vrstevnatých a gradientních multivrstev, plazmochemickou depozicí z plynné fáze a principy spektroskopické elipsometrie. V experimentální části jsou popsány použité materiály a chemikálie, dále je kompletně popsána aparatura použitá k přípravě vzorků vrstev a postup přípravy vzorků. Výsledková část práce sestává z metodiky přípravy materiálových modelů nezbytných pro elipsometrická měření a vyhodnocení optických vlastností deponovaných nanovrstev.

Abstract

Diploma thesis deals with preparation of multilayered organic-inorganic nanostructures via PECVD technology and analysis of optical properties of these layers by spectroscopic ellipsometry. The theoretical part handles the definition of thin layers, layered and gradient nanostructures, plasma enhanced chemical vapor deposition and principles of spectroscopic ellipsometry. In the experimental part, used materials and chemicals are described, afterwards follow a complete description of the apparatus used for sample preparation and a description of the sample preparation procedure. The results part consists of methodology of preparing material models necessary for ellipsometric measurements and evaluation of optical properties of deposited nanolayers.

Klíčová slova

Tenké vrstvy, vícevrstevnaté nanostruktury, plazma, vakuum, PECVD, spektroskopická elipsometrie, tetravinylsilan (TVS)

Keywords

Thin layers, multilayered nanostructures, plasma, vacuum, PECVD, spectroscopic ellipsometry, tetravinylsilane (TVS)

KELÍŠEK, P. Funkční organicko-anorganické nanostruktury. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 56 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za odborné vedení a veškeré cenné rady a čas věnovaný při konzultacích a řešení diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Martinovi Bráneckému za cenné rady a za čas a prostředky poskytnuté v laboratoři plazmochemie k vypracování této práce. Zvláštní poděkování patří také mé rodině za psychickou a finanční podporu během celého studia.

Práce byla podpořena projektem 16-0916S, Grantové agentury České republiky.

OBSAH

1	ÚVOD.....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	TENKÉ VRSTVY	7
2.2	PLAZMOCHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE.....	7
2.2.1	Vakuum.....	7
2.2.2	Plazma.....	8
2.2.3	a-SiC:H a a-SiO:H vrstvy	11
2.2.4	Aplikace a-SiC:H a a-SiO:H vrstev	15
2.3	VRSTEVNATÉ NANOSTRUKTURY	15
2.3.1	Organicko-anorganické nanostruktury.....	15
2.4	SPEKTROSKOPICKÁ ELIPSOMETRIE	16
2.4.1	Obecné schéma elipsometru.....	16
2.4.2	Využití elipsometrie.....	18
2.4.3	Analýza dat v elipsometrii	18
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
3.1	POUŽITÉ MATERIÁLY, LÁTKY A PLYNY	20
3.2	APARATURA A3 A JEJÍ HLAVNÍ ČÁSTI	21
3.3	SPEKTROSKOPICKÝ ELIPSOMETR	26
3.4	POSTUP PŘÍPRAVY VZORKŮ A PRŮBĚHU DEPOZICE	28
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	33
4.1	PŘIPRAVENÉ VZORKY	33
4.2	OPTICKÉ MODELÝ, ELIPSOMETRICKÉ INTENZITY A FITOVÁNÍ.....	34
4.3	POROVNÁNÍ EXP. DAT ELIPSOMETRICKÝCH ÚHLŮ S NAMĚŘENÝMI HODNOTAMI	38
4.4	OPTICKÉ VLASTNOSTI DEPONOVANÝCH NANOVRSTEV	42
5	ZÁVĚR.....	49
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	51
7	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	54

1 ÚVOD

Diplomová práce se zabývá problematikou přípravy a charakterizace vícevrstevnatých nanostruktur složených z různých materiálů připravených pomocí plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) v nízkoteplotním plazmatu na aparatuře A3. Tato metoda slouží k přípravě tenkých vrstev o rozdílných vlastnostech pro různé depoziční podmínky, jakými jsou např. výkon dodávaný výboji do plazmatu, prekursor či jejich směsi a jejich průtoky nebo procesní tlak.

V dnešní době je tato technologie využívána v nejrůznějších odvětvích výzkumu a výroby. PECVD může být užita pro modifikaci skelných vláken tenkou vrstvou nebo multivrstvou v kompozitech s vyššími užitnými vlastnostmi, kde je zapotřebí zajistit výbornou adhezi mezi skleněnou výztuží a polymerní matricí za účelem zajištění dobrého přenášení napětí mezi těmito komponentami.

V teoretické části se předkládaná diplomová práce nejprve zabývá uvedením a popsáním základních pojmů, kterými jsou tenká vrstva, vakuum a plazma. V těchto kapitolách se nachází princip a výčet různých vývjev využitých k dosažení vhodné úrovně vakua, dále popis, kritéria a rozdělení plazmatu dle teploty. Dále je postoupeno k popisu produktů technologie PECVD a způsobu jejich tvorby spolu s výčtem nejčastěji využívaných organokřemičitých prekursorů. Následuje část zabývající vícevrstevnatými a konkrétně organicko-anorganickými nanostrukturami. V poslední části teoretické práce je popsán princip elipsometrické spektroskopie spolu s možnostmi využití a vyhodnocení elipsometrických dat.

Experimentální část diplomové práce popisuje použité materiály a plyny pro depozici tenkých vrstev, následně také celou technologickou aparaturu A3 spolu s *in situ* spektroskopickou elipsometrií a na závěr je popsán celkový postup dodržovaný při přípravě vrstev a multivrstev.

Ve výsledkové části je možno nalézt seznam připravených vzorků včetně depozičních podmínek a předpokládaných a stanovených tloušťek. Nejdříve byly popsány použité optické modely nutné pro fitování naměřených elipsometrických dat a byla potvrzena správnost této parametrizace a fitování. Následně byly simulovány elipsometrické úhly pro tloušťkovou sérii vrstev a ty byly porovnávány s připravenými vzorky tenkých vrstev o různých tloušťkách. Nakonec byly vyhodnoceny optické vlastnosti připravených vrstev a byla stanovena opakovatelnost technologie PECVD v aparatuře A3.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Tenké vrstvy

Pod pojmem tenká vrstva či tenký film se obecně rozumí pojem, kdy se jeden rozměr tělesa zmenší do takové míry, že významně vzroste poměr povrchu tělesa vzhledem k jeho objemu. V kompaktním materiálu („bulk material“) působí na jednotlivé částice periodické síly ze všech stran. Povrch materiálu však tuto periodičnost razantně narušuje, působí na něm zcela odlišné pole sil vyznačující se ostrou asymetrií. To má za následek podstatně odlišné energetické stavy na povrchu oproti stavům uvnitř látky, takové stavy se nazývají stavy povrchovými. Na povrchu či těsně u něj poté mohou probíhat fyzikální procesy zcela odlišně, než by probíhaly v objemu. Tenká vrstva určité látky má své dva povrchy natolik blízko u sebe, že jejich vliv má rozhodující význam na různé fyzikální procesy, od čehož se odvíjí fakt, že tenké vrstvy určité látky mají velmi odlišné vlastnosti od vlastností té samé látky v kompaktním materiálu. Obecně platí, že tloušťka, při které se dá vrstva považovat za tenkou, je taková, kdy se začínají projevovat níže zmíněné anomálie. Tato tloušťka je však pro různé materiály a jevy různá. Nejčastěji se však pracuje s rozměry od desetin nm do několika μm [1].

Nejdříve objevenými jevy byly ty optické již v 17. století, zejména poté tvorba interferenčních vrstev. Tento jev poté získal využití k tvorbě antireflexních vrstev v soustavách s optikou, interferenčních filtrů a okrasných povlaků. Stejně důležité jsou také možnosti využití tenkých vrstev ke katalýze chemických dějů a mnohostranné využití v elektronice. mezi dalšími možnostmi aplikace tenkých vrstev je výzkum biochemických a fyziologických procesů, studium koroze, mechaniky tření a ochrany materiálů [1], [2].

2.2 Plazmochemická depozice z plynné fáze

Plazmochemická depozice z plynné fáze (PECVD z anglického názvu plasma enhanced chemical vapour deposition) je proces tvorby tenkých vrstev, během kterého dochází k depozici plazmatu přímo na povrch substrátu. Během procesu dochází k přetváření prekurzorů nebo monomerů s nízkou molekulovou hmotností na vysokomolekulární slitinu za pomoci plazmatu. Toto plazma obsahuje aktivované elektrony, ionty a radikály [3].

Tato metoda získává čím dál rozsáhlejší využití díky možnosti tvorby tenkých filmů o vysoké rozmanitosti, a to kovů i polovodičů, krystalických i sklovitých látek. Další předností je také příprava vrstev o vysoké čistotě a širokém rozsahu stechiometrií. V porovnání s ostatními metodami přípravy tenkých vrstev je tato technika také poměrně levná a je vhodná pro dávkový provoz i poloprovoz [2].

2.2.1 Vakuum

Vakuum je prostor, ze kterého byly odčerpán vzduch i téměř veškeré ostatní plyny. Při atmosférickém tlaku dochází k neustálým srážkám molekul plynu s povrchy systému. Tyto molekuly se mohou na takové povrchy zachytávat, odrážet se od nich, nebo s nimi i chemicky reagovat. Dochází tedy ke kontaminaci čistého povrchu. Pro molekulu plynu pohybující se v systému o atmosférickém tlaku je nemožné, aby se při cestě od jednoho povrchu ke druhému nesrazila s dalšími molekulami plynu. Snižováním tlaku na vhodnou hodnotu může molekula urazit delší vzdálenosti bez srážek. Tohoto se využívá u několika efektů, například

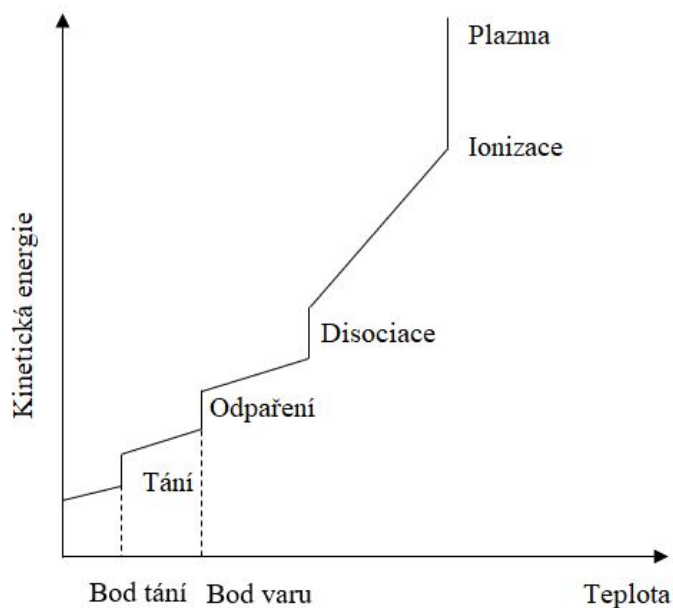
urychlování molekul či atomů, rozprašování, odpaření atomů kovů z celku a potlačení jejich reakce při přenášení a jiné. U ostatních metod příprav tenkých filmů, konkrétně laserového leptání kovů se využívá nízkého vakua (obor tlaků 10^5 – $3,3 \times 10^3$ Pa). U PECVD a plazmového leptání je zapotřebí středního vakua o rozsahu běžně $3,3 \times 10^3$ – 10^{-1} Pa a pro epitaxní růst vrstev je třeba vakua vysokého [4].

Pro získání co nejnižšího tlaku nestačí odstranit plyny a páry z objemu čerpaného systému, ale je třeba odstranit plyny i z povrchu stěn, protože s poklesem tlaku vzniká desorpce plynu. Nevyhnutelnou podmínkou získávání a udržení vysokého a ultravysokého vakua je tedy nejen odstranění všech volných plynů z objemu systému, ale také plynů vázaných na povrchu (adsorbovaných) a uvnitř látky (absorbovaných). Je tedy nezbytné periodicky nebo spojitě čerpat [5].

Podle principu získávání vakua můžeme rozdělit vývěvy na transportní a sorpční. Transportní vývěvy pracují na základě přenosu molekul čerpaného plynu ze systému, sorpční operují na základě vazby molekul čerpaného plynu na stěnách systému. Mezi transportní vývěvy patří například vývěvy rotační olejové, turbomolekulární a difúzní, mezi sorpční poté například vývěvy kryogenní [6], [7].

2.2.2 Plazma

Plazma je nejběžnější formou hmoty, tvoří přes 99 % viditelné části vesmíru. Je to směs elektronů, negativně a pozitivně nabitých částic a neutrálních atomů a molekul. Teplota plazmatu a hustota se pohybuje od chladného a řídkého po horké a husté. V porovnání s ostatními formami hmoty je plazma v extrémně vysokém energetickém stavu z důvodu vysoké ionizace atomů, jak je patrné z obr. 1. Dle stupně ionizace se plazma dělí na slabě a silně ionizované. Běžné pevné látky, plyny a kapaliny jsou elektricky neutrální a příliš chladné a/nebo husté, aby mohly být plazmatem. V běžném životě je setkání s plazmatem omezeno na několik ojedinělých případů, těmi jsou blesky, polární záře, zářivky a vysokotlaké výbojky [3], [8].



Obr. 1: Schéma závislosti energie fázových stavů a přechodů látky na teplotě [3]

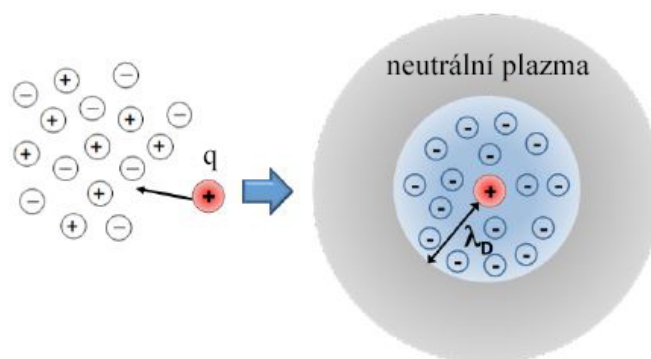
Libovolný ionizovaný plyn však nemusí být nutně fyzikálním plazmatem. Plazma by se dalo definovat jako kvazineutrální plyn vykazující kolektivní chování. V plazmatu s nabitými částicemi se jejich pohybem vytváří lokální koncentrace kladného či záporného náboje, což má za důsledek vznik elektrického pole. Tento pohyb má za následek také vznik proudění, což se jeví vznikem magnetického pole. Takto od sebe vzdálené nabitě oblasti se mohou navzájem ovlivňovat Coulombovskými silami i na dlouhé vzdálenosti. Kolektivním chováním se tedy rozumí pohyby způsobené nejen lokálním působením, ale i působením vzdálených regionů plazmatu na sebe. Další hlavní charakteristikou chování plazmatu je jeho schopnost odstínovat jakékoli elektrické potenciály na něj aplikované. Debyeova-Hückelova teorie stínění náboje definuje rozložení elektrostatického potenciálu $\varphi(r)$ pomocí rov. (1):

$$\varphi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-r / \lambda_D) \quad (1)$$

kde q je velikost nepohyblivého náboje, ϵ_0 je permitivita vakua a λ_D je parametrem nazývaným Debyovou délkou. Tato délka je definována pomocí rov. (2) jako vzdálenost, po kterou působí elektrostatický efekt náboje vloženého do plazmatu na jeho kolektivní chování. Je to limit, za kterým je tepelná rychlost částic plazmatu dostatečná k odproštění se od Coulombického potenciálu náboje q . Působení elektrického náboje je tedy omezeno na vzdálenost kulovité plochy, jejíž průměr je λ_D :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{q^2 n_q}} \quad (2)$$

kde T_e je teplota elektronů a n_q je hustota náboje. Při vložení náboje q do plazmatu dochází k polarizaci plazmatu a nastává odstínění elektrického pole vloženého náboje zobrazené na obr. 2. Pokud bychom vložený náboj velmi rychle přesunuli, polarizované plazma by nereagovalo okamžitě na vyvolanou změnu elektrického pole. Nejdříve by zareagovaly lehké elektrony, ionty by se orientovaly se značným zpožděním. V reálném plazmatu, kde se náboj neustále chaoticky pohybuje, se nestíhají ionty orientovat zavčas, proto je stínění zprostředkováváno převážně elektrony [8], [9].



Obr. 2: Schéma Debyeho stínění náboje q vloženého do plazmatu [9]

Je-li rozměr systému $L \gg \lambda_D$, potom jsou vlivy lokálních koncentrací nábojů či vložených vnějších potenciálů do systému odstíněny na vzdálenost kratší, než je L , což má za důsledek

ponechání části plazmatu bez větších elektrických potenciálů nebo polí a plazma je poté kvazineutrální. Takto ionizovaný plyn se dá považovat za plazma. Tento mechanismus však platí pouze v tom případě, má-li plazma dostatek částic ve svém nábojovém oblaku. Tento počet N_D lze vypočítat pomocí rovnice (3):

$$N_D = n_q \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \quad (3)$$

která popisuje počet nabitých částic v Debyově sféře (koule o poloměru λ_D). ke stínění dochází pouze, jestli $N_D \gg 1$ [9].

Jak již bylo zmíněno, stínění zprostředkovávají pouze lehké elektrony, jejichž fluktuace má za následek vytvoření prostorového náboje, jehož elektrické pole se snaží uniklé elektrony vrátit do rovnovážné polohy. V okamžiku, kdy této polohy dosáhnou, již však mají natolik vysokou rychlost, že pokračují v pohybu, čímž se opět naruší rovnováha plazmatu a vzniká prostorové pole v opačném směru, celá situace se opakuje. Vzniká tudíž oscilace plazmatu jako tlumené harmonické kmity s kruhovou frekvencí popsanou v rov. (4):

$$\omega = \sqrt{\frac{q^2 n_q}{\epsilon_0 m_e}} \quad (4)$$

kde m_e je hmotnost elektronů. Ionizovaný plyn se dá za plazma považovat pouze v případě, že $\omega\tau > 1$, kde τ je střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy [8].

K dosažení a udržení plazmatu atomů a molekul je zapotřebí dostatečné energie k ionizaci. Díky nejvyšší praktičnosti je zdroj energie dodávaný k ionizaci částic elektrický. Nejčastějšími možnostmi je buďto zdroj stejnosměrného proudu o frekvenci 50–60 Hz, nebo zdroje střídavého proudu o frekvencích zvukových (10–20 kHz), radiových (13,56 MHz) či mikrovlnných (2,45 GHz). Dále je nutné zajistit dostatečně snížený tlak, nejlépe v rozsahu $1-10^{-2}$ torrů (tedy v řádu jednotek až stovek Pa). Vakuový systém sestavený z kombinace rotační olejové vývěvy a difúzní vývěvy zajišťuje co nejmenší množství zbývajících plynu adsorbovaného na stěnách reakční komory, které jsou klíčové v chemických procesech uskutečňujících se na povrchu po interakci s plazmatem [3].

Plazma se může rozlišovat dle jeho teploty na plazma vysokoteplotní (spadající pod silně ionizované plazma) a nízkoteplotní. Nízkoteplotní plazma se dále dělí na studené (neizotermní) a horké plazma (izotermní), jejichž základní vlastnosti jsou shrnuty v tab. 1, kde T_e je teplota elektronů, T_i teplota iontů a T_n je teplota neutrálních částic [10].

Tab. 1: Rozdělení plazmatu dle teploty [10]

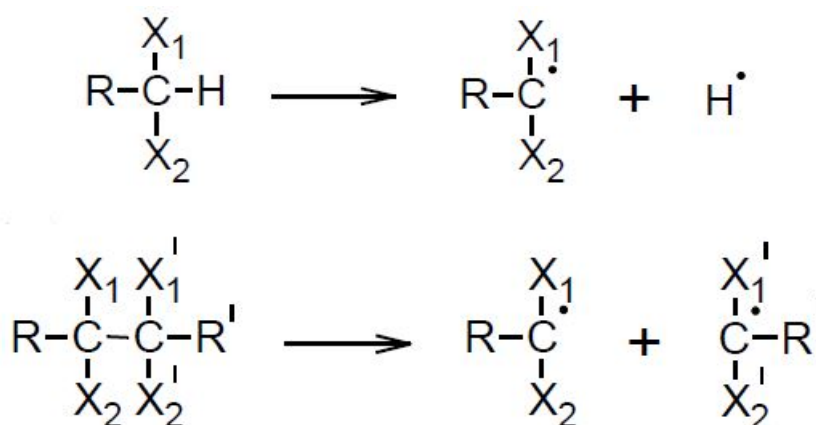
Vysokoteplotní plazma	Nízkoteplotní plazma	
	Studené plazma	Horké plazma
$T_i \approx T_e > 10^7$ K	$T_i \approx T_n \approx 300$ K	$T_e \approx T_i \approx T_n \leq 2 \cdot 10^4$ K
	$T_i \ll T_e \leq 10^5$ K	

Technologie PECVD využívá nízkoteplotního studeného plazmatu, ve kterém nastává tepelná nerovnováha mezi elektrony a ostatními nabitými částicemi. Teplota neutrálních částic a iontů v takovém plazmatu je na stejné úrovni teplotu prostředí, což dává za následek upřednostňování desorpce před absorpcí monomeru na povrchu substrátu [11].

2.2.3 a-SiC:H a a-SiO:H vrstvy

Produkty plazmochemické depozice tenké vrstvy z plynné fáze mohou mít charakter polymerního materiálu a potom bývají označovány jako plazmové polymery. V tom případě PECVD bývá označen jako plazmová polymerace. Je nutné zmínit, že od konvenčních polymerací je plazmová polymerace značně odlišná. Rozdíl spočívá nejen v terminologii, ale také v materiálech vzniklých touto metodou. Příklad odlišné terminologie představuje označení iontová nebo radikálová polymerace, které je spojeno s druhem částic zprostředkovávajících propagaci řetězce, zatímco u polymerace plazmové není plazma druhem aktivní částice a slouží pouze jako zdroj energie. Materiály vzniklé touto metodou se dělí dle odlišných vlastností v porovnání s běžnými polymery. Těmito vlastnostmi je zejména výborná adheze k substrátu, netavitelnost a silná odolnost vůči většině chemikálií. Základním rozdílem mezi polymerací plazmovou a konvenční je ten, že běžná polymerace je založena na molekulárních procesech, během kterých roste makromolekula a nedochází zde k přeuspořádání atomů. Oproti tomu v plazmové polymeraci dochází k formaci materiálu podobnému polymeru jakožto důsledek atomárních procesů, kde hlavní roli hrají nově vzniklé kovalentní vazby mezi atomy [11].

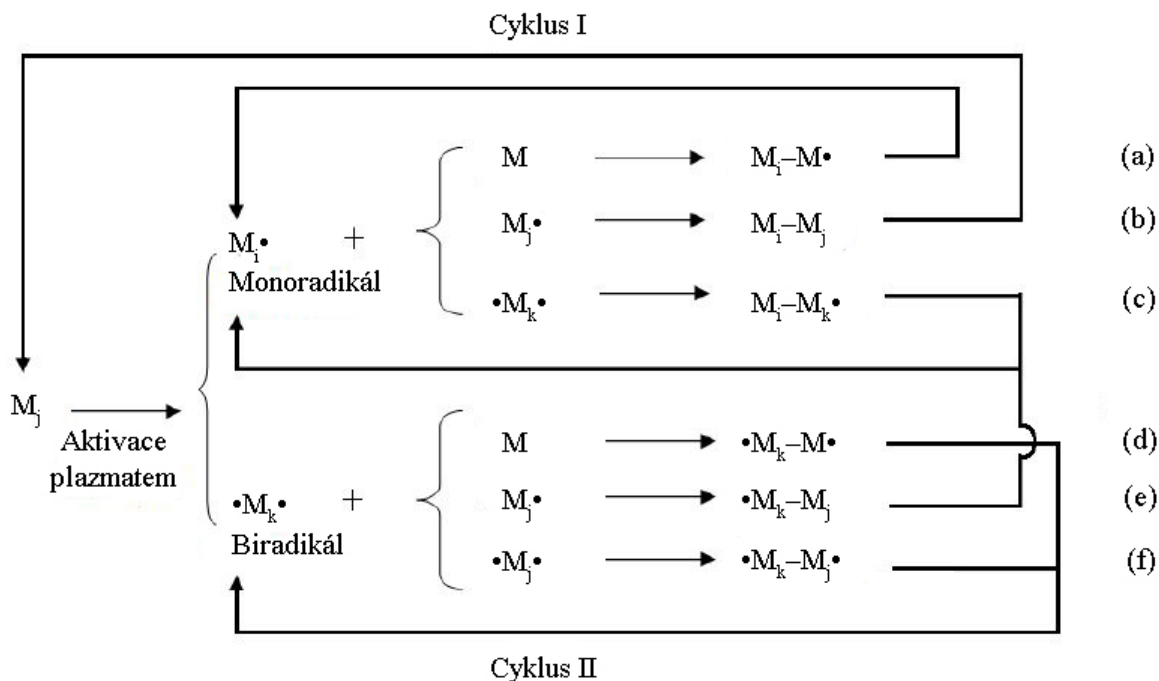
Obecný proces tvorby tenké vrstvy pomocí PECVD se rozděluje na tři procesy, a to: aktivace molekuly v plazmatu způsobená nárazovou disociací elektronem, transport radikálů vzniklých z aktivovaných molekul na povrch substrátu a jejich chemická reakce na tomto povrchu. Rozsah disociace molekul monomeru na jeho fragmenty koreluje s energetickou úrovní plazmatu a samotným charakterem monomeru. Z těchto souvislostí lze odvodit, že výsledné složení produktů PECVD dosti záleží na depozičních podmínkách, tedy proudu monomeru, výkonu generátoru, tlaku a geometrickým rozměrům a faktorům systému pro stejné prekurzory. Fragmentace monomerů v plazmatu je zastupována dvěma hlavními typy reakcí, které jsou vyobrazeny na obr. 3. Těmito reakcemi je eliminace vodíku a štěpení C-C vazby. Obzvláště první reakce je považována za velmi prospěšnou k tvorbě žádaného produktu [3].



Obr. 3: Reakční schéma dvou hlavních typů reakcí počátečních molekul v plazmatu [3]

Bylo dokázáno, že po proběhnutí PECVD procesu je plynná fáze v systému převážně z vodíku a toto množství rostlo se zvyšujícím se počtem vodíkových atomů v uhlovodíkovém prekurzoru. Je tedy pravděpodobné, že vodíkové atomy eliminované z těchto monomerů plazmou dávají za vznik monoradikálům M_i^{\cdot} a biradikálům $\cdot M_k^{\cdot}$.

a následnou adicí monomeru na tyto radikály dochází k rekombinaci na větší molekuly. Všechny takové možné reakce jsou shrnuty v obr. 4 [11].



Obr. 4: Mechanismus růstových reakcí při plazmové polymeraci [11]

Průběh cyklu I: Adicí radikálů na monomer M a rekombinací mezi dvěma radikály pokračuje proces tvorby velkých molekul, které mohou nebo nemusí být radikály. V reakci (a) je monoradikál $M_i\bullet$ adován na monomer M za tvorby nově vzniklého radikálu $M_i-M\bullet$. Monoradikál $M_i\bullet$ má také možnost rekombinovat s dalším monoradikálem $M_j\bullet$ za vzniku neutrální molekuly M_i-M_j podle reakce (b) nebo podle reakce (c) interagovat s přítomným biradikálem $\bullet M_k$ a utvořit nový monoradikál $M_i-M_k\bullet$ (reakce (c) a (e)). Biradikál $\bullet M_k$ se může adovat na monomer M a dát za vznik novému biradikálu $\bullet M_k-M\bullet$ dle reakce (d). Z reakce (f) vyplývá, že biradikál $\bullet M_k$ však může také rekombinací s dalším biradikálem $\bullet M_j$ vytvořit nový biradikál $\bullet M_k-M_j\bullet$. Nová neutrální molekula M_i-M_j vytvořená v reakci (b) je pomocí plazmatu znovu aktivována a vznikají nové mono- a biradikály. Cyklus II: Nově vzniklé monoradikály $M_i-M_k\bullet$ a biradikály $\bullet M_k-M_j\bullet$ podstupují další rekombinace a vytváří delší radikály. Dochází k neustálému opakování těchto cyklů a růstu molekul [3].

Nejčastěji užívanými monomery pro tuto technologii jsou organokřemičité molekuly o více než 15 atomech obsahující nejméně jeden atom křemíku, dále několik organických skupin skládajících se primárně z uhlíku a vodíku, poté z kyslíku a dusíku. Tyto organokřemičitany se začaly uplatňovat zejména z důvodu tehdejších pokroků ve vývoji mikroelektroniky a jejích technologií, které se týkaly zejména křemíku a materiálů na něm založených. Vynikající optické, mechanické a elektrické vlastnosti tenkých vrstev získaných z těchto materiálů zaručily jejich rozvoj v oblastech ochranných povrchových úprav, abrazi rezistivních filmů, planárních světlovodů, izolace v integrovaných obvodech a dielektrických filmech pro kondenzátory. Další nespornou výhodou těchto monomerů je jejich stálost, netoxičita a komerční dostupnost.

Z organokřemičitanů největší zastoupení našly hexamethyldisiloxan (HMDSO) a hexamethyldisilazan (HMDSN) spolu s triethoxysilanem (TEOS). Všechny tyto monomery mohou být použity samostatně, avšak častěji jsou využívány ve směsi se vzácnými plyny (např. argon) a aktivními plyny (O_2 a N_2O). Bylo dokázáno, že při použití O_2 dochází k vytváření atomárního kyslíku, který poté může reagovat s plynným prekurzorem i na rozhraní plazmy a substrátu s organickými částmi organokřemičitanů. V takovém případě je cílem připravit anorganické vrstvy nejčastěji typu SiO_x anebo Si_xN_y . V tab. 2 jsou zobrazeny nejčastěji užívané organokřemičité prekurzory spolu s technologickými parametry pro jejich použití při plazmochemické depozici z plynné fáze [12].

Materiály vzniklé z organokřemičitých prekurzorů bývají označovány jako amorfni hydrogenované slitiny, konkrétně pro vrstvy vznikající z monomerů, v jejichž složení se vyskytuje pouze uhlík, vodík a křemík (např. tetravinylsilan $Si(CH=CH_2)_4$) vzniká a-SiC:H, tedy hydrogenovaná amorfni slitina uhlíku a křemíku (případně hydrogenovaný amorfni karbid křemíku), dále z monomerů navíc obsahující kyslík (např. trimethoxysilan $Si(O-C_2H_5)_4$) vzniká hydrogenovaná amorfni slitina oxidu křemíku (téže hydrogenovaný amorfni oxid křemíku) nesoucí označení a-SiO:H.

Tab. 2: Nejčastěji využívané organokřem. monomery a podmínky k použití v technologii PECVD [12]

Název monomeru a jeho zkratka	Strukturní vzorec	Zdroj plazmatu	Obor tlaků	Obor výkonů	Reference
Hexamethyldisiloxan HMDSO	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	RF, μW , LF	10^{-1} – 10^2 Pa	3–100 W	[13]
Tetraethoxysilan TEOS	$\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$	RF, μW , 13,56 MHz	10^{-1} – 10^2 Pa	3–100 W	[14]
Tetramethyldisiloxan TMDSO	$\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{H}$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa	25 W	[15]
Divinyltetramethyldisiloxan DVTMDSO	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	13,56 MHz, CCP	1–10 Pa	14–200 W	[16]
Methyltrimethoxysilan TMOS	$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array} $	13,56 MHz, ICP	14,7 Pa	300 W	[17]
Oktamethylcyklotetrasiloxan OMCATS	$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8$	13,56 MHz, CCP	1–10 Pa	14–200 W	[16]
Bis(trimethylsilyl)methan BTMSM	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa	50–150 W	[18]
Hexamethyldisilan HMDS	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa	50–150 W	[19]
Tetramethylsilan TMS	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa	25 W	[15]
Hexamethyldisilazan HMDSN	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	13,56 MHz, CCP	33,3 Pa	7 W	[20]
Tetrakis(dimethylamino)silan TDMAS	$\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$	CVD + ozonátor	–	$T_s = 40^\circ \text{C}$	[21]
Tetravinylsilan TVS	$\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$	13,56 MHz, CCP	2,7 Pa	1–250 W	[22]

2.2.4 Aplikace a-SiC:H a a-SiO:H vrstev

Vysoké teploty nutné pro depoziční techniky omezují jejich využití pro přípravu struktur vhodných pro elektronická zařízení, která jsou na vysoké teploty velmi citlivá. PECVD poskytuje možnost užití této techniky při podstatně nižších teplotách, než jaké jsou obvykle používány při vysokoteplotní depozici, a to díky nerovnovážné povaze nízkotlakých výbojů. Vrstvy získané depozicí z PECVD mají rovněž lepší vlastnosti, nestechiometrické a nerovnovážné chemické složení a krystalové morfologie jinými způsoby nezískatelné. Tenké vrstvy složené z amorfního křemíku nalézají nejčastější využití v tenkovrstvých transistorech, fotovoltaiických člancích, plochých displejích a v xerografii jako expoziční bubny [23].

Využití tyto vrstvy mohou nalézat také v membránách pro separaci kyslíku a dusíku. Příprava těchto membrán spočívá v depozici HMDSO, HMDS, TEOS a TMS monomerů na porézní substrát, jejímž výsledkem je kompozitní vrstva složená z a-SiO:H vrstvy a porézního substrátu. Součástí technologie přípravy takto připravených membrán jsou membrány pro separaci ethanolu a vody (pervaporační membrány), ty jsou nejčastěji připravovány z HMDSO nebo případně fluorovaných monomerů. Podstatné zlepšení vlastností vrstev z organokřemičtanů a jejich využití může nastat přítomností kationtových nebo iontových skupin, které zvyšují elektrickou vodivost, biokompatibilitu a antistatickou esterifikaci. V neposlední řadě lze vrstvy a-SiC:H a a-SiO:H v krycích vrstvách, například u kovů nebo polymerních materiálů vůči korozi a fyzikálnímu namáhání (poškrábání) [3].

2.3 Vrstevnaté nanostruktury

Polovodičové mezifáze hrají v elektronických přístrojích zásadní roli. Jakékoli defekty v mezifázi snižují výkon fotovoltaiických článků, laserů, tranzistorů a fotoreceptorů. Amorfni vícevrstevnaté systémy nabízejí možnost studie mezifází v amorfních systémech, jelikož v těchto systémech mají mezifáze dominantní účinek na jejich makroskopické vlastnosti [24].

Při spojení dvou materiálů o různých chemických a fyzikálních vlastnostech, např. u hybridních materiálů (polymerních kompozitů vyztužených vláknovými nebo částicovými plnivými), je třeba vytvořit kompatibilní mezivrstvu zajišťující silnou adhezi v obou mezifázích. Bylo dokázáno, že použitím kompatibilního filmu s vhodnými vlastnostmi kovalentně vázaného k výztuži i matici dochází k výraznému snížení smykového napětí evokovanému v polymerním kompozitu vystavenému mechanickému či tepelnému namáhání. V tomto ohledu bylo zjištěno, že vícevrstevnaté nanostruktury se stupňovitě se měnícími vlastnostmi slouží k tomuto účelu daleko lépe než jednovrstevnaté filmy. Měnícími vlastnostmi se rozumí zejména Youngův modul pružnosti, chemické složení a přechod struktury ze sklovité na polymerní [25].

2.3.1 Organicko-anorganické nanostruktury

V závislosti na depozičních podmínkách PECVD lze z organokřemičitých prekurzorů získat tenké vrstvy o různém charakteru, a to od vrstev bohatých na uhlík organického charakteru až po vrstvy bohaté na křemík mající charakter anorganický. Takto vzniklé vrstvy nalézají široké spektrum využití v sofistikovaných elektronických, optických, mechanických a biomedicínálních zařízeních, a to jako filmy měkké i tvrdé, například jako lubrikanty i krycí

vrstvy. Dalšími možnostmi aplikace je využití jako pasivace organických zařízení, nevodivé bariéry v polovodičových zařízeních, tribologické krycí vrstvy v letectví [25], [26].

Ke specifikaci takovýchto dvoj- či vícevrstevnatých nanostruktur lze využít elipsometrická měření k rozlišení jednotlivých vrstev a stanovení jejich tloušťky a optických konstant [26].

2.4 Spektroskopická elipsometrie

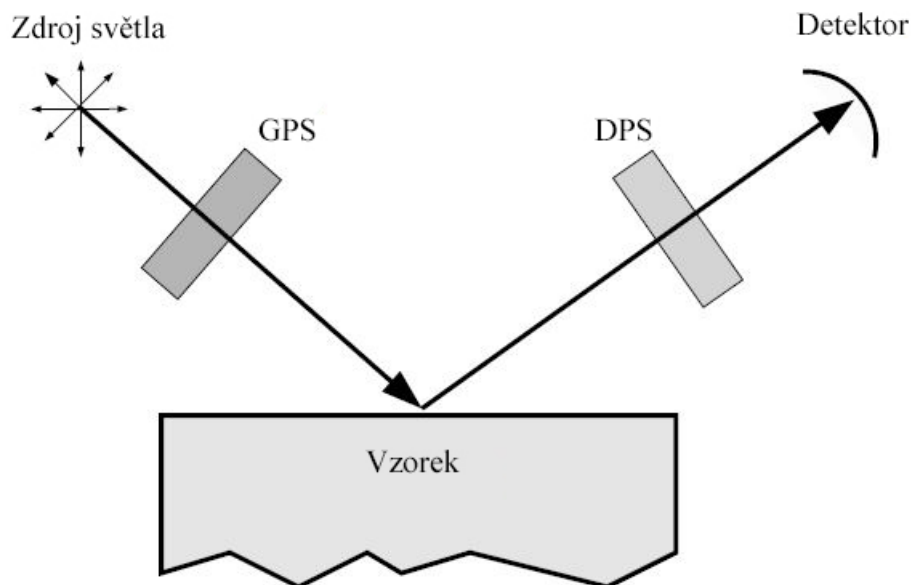
Elipsometrie je technika často využívaná k měření tloušťky, optických konstant a jejich disperzních funkcí v tenkých vrstvách. Obecně je měření uskutečněno polarizací světelného paprsku ze zdroje, jenž je poté odražen od povrchu vzorku pod velkým úhlem a poté repolarizován před změřením jeho intenzity. Jelikož pravidelně dochází ke změně lineárně polarizovaného světla na elipticky polarizované, dostala tato technika název elipsometrie [27].

První elipsometrická měření byla použita ke stanovení optických funkcí (zejména indexu lomu n a exktinkční koeficient k) pro několik materiálů. Ve 40. letech 19. století bylo zjištěno, že elipsometrie může být použita k velmi přesnému určení tloušťky tenkého filmu. Postupem času se tato metoda stala standardní metodou pro měření tloušťky v několika průmyslových odvětvích, zejména poté v průmyslu polovodičů [28].

Hodnoty získané touto metodou nejsou samy o sobě užitečné, je zapotřebí počítačového rozhraní s pokročilými analytickými programy k vyhodnocení elipsometrických dat. Bez možností automatizace je tato metoda také značně časově náročná, doba jednoho měření mohla přesáhnout času až jednu hodinu. Pro to tato technika dosáhla značného rozšíření až po roce 1975, kdy bylo prvně zrealizováno kompletní zautomatizování procesu. Dalším značným pokrokem bylo zapojení diodového pole umožňujícího snímání intenzit při několika vlnových délkách záraz [29].

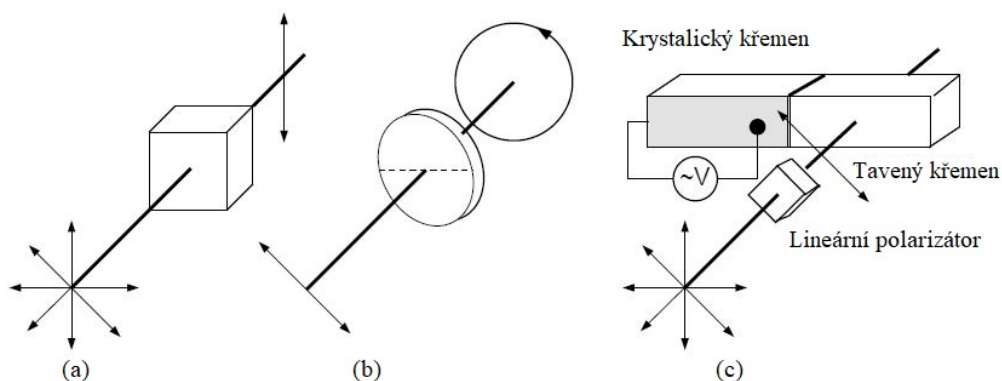
2.4.1 Obecné schéma elipsometru

Každý elipsometr se skládá z pěti prvků, a to: zdroj záření, generátor polarizovaného stavu (GPS), vzorku, detektoru polarizovaného stavu (DPS) a detektoru světla (obr. 5). Zdroj záření může být monochromatický (např. laser) nebo zdroj bílého záření (xenonová nebo rtuťová výbojová lampa). GPS a DPS jsou optické nástroje měnící stav polarizace zdrojového paprsku světla procházejícího skrz. Obsahují prvky jako polarizátory, retardéry a fotoelastické modulátory. Spektroskopický elipsometr používá zdroj bílého světla a monochromátor (ať již před GPS nebo za DPS) k výběru specifických vlnových délek nebo diodové pole ke snímání celého spektra současně [30].



Obr. 5: Schéma základního uspořádání elipsometru [30]

Polarizátory (obr. 6a) polarizují paprsek pouze lineárně v rovině, jejíž azimutální úhel odpovídá azimutálnímu úhlu polarizace. V kombinaci s polarizátorem lze využít retardér (obr. 6b), který vytváří kruhově nebo elipticky polarizované světlo za předpokladu, že směr lineární polarizace není stejný, jako jedna z hlavních os retardéru. Principem je přesně dané fázové zpoždění jedné složky záření. Dalším možným zpomalujícím prvkem je fotoelastický modulátor zobrazený na obr. 6c, který ve spojení s polarizátorem vytváří dynamicky elipticky polarizované světlo. PEM (Photoelastic Modulator – fotoelastický modulátor) má podobu transparentního křemenného hranolu, který bez působení žádného elektrického ani mechanického napětí vykazuje izotropní vlastnosti. Pokud je však tomuto napětí vystaven kupříkladu piezoelektrickým měničem, hranol se stává periodicky dvojlomým. Tento jev má za následek, že v jedné ose putuje světlo procházející hranolem rychleji než v osách jiných. Nastává tedy modulovaný fázový posun paprsku světla. Ve spojení s lineárním polarizátorem následujícím za PEM je výsledný stav sv. paprsku dynamicky elipticky polarizovaný. Rozměry polarizační elipsy poté závisí na frekvenci modulace [27].



Obr. 6: Schémata retardačních prvků: (a) polarizátor, (b) retardér, (c) fotoelastický modulátor [30]

2.4.2 Využití elipsometrie

Vůbec první využití této metoda našla při stanovování optických konstant a tloušťky tenkých vrstev. Díky umožnění měření v reálném čase však nyní nalézá nová využití například v diagnostice procesu na atomové škále. Elipsometrie jako taková dokáže změřit spektra dvou hodnot, a to podílu amplitud Ψ a fázového rozdílu Δ o energii fotonu $h\nu$ nebo vlnové délce λ . Jelikož je však vyhodnocování absolutních hodnot Ψ a Δ náročné, je třeba sestavení vhodného modelu. Díky takové analýze můžeme stanovit fyzikální vlastnosti zahrnující optické konstanty a tloušťku filmu. Lze též přímo zjistit hodnotu indexu lomu n a extinkčního koeficientu k . Z těch lze poté dle rovnice (5) stanovit komplexní index lomu N .

$$N \equiv n - ik \quad (i = \sqrt{-1}) \quad (5)$$

Dále jde stanovit také komplexní permitivita ε a absorpční koeficient α dle rovnic (6) a (7).

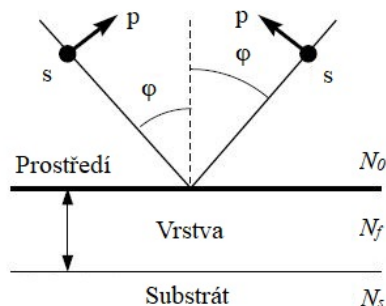
$$\varepsilon = N^2 \quad (6)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (7)$$

Po zjištění optických konstant a tloušťky filmu lze poté získat také reflektanci R a transmitanci T při různých úhlech. Zejména energie zakázaného pásu E_g může být dedukována z variace α s $h\nu$. V souvislosti se změnami pásové struktury látek v závislosti na povrchové teplotě, složení slitin, fázové struktuře a velikosti zrn lze tyto jmenované vlastnosti také stanovit spektrální analýzou optických konstant. Při měření v infračervené oblasti záření probíhá absorpce volných nosičů vyvolaná volnými elektrony nebo děrami v pevných látkách. Pokud je tato koncentrace nosičů náboje dostatečně vysoká, lze měřit elektrické vlastnosti jako pohyblivost nosičů, jejich koncentrace a vodivost. Dále lze pozorovat vibrační módy jakožto i lokální atomové struktury, ať již Si-H nebo Si-OH. Při užití real-time spektroskopické elipsometrie lze detailně sledovat růstový proces nebo mezifázové struktury. Ve vrstevnatých slitinách, ve kterých se kontinuálně mění složení ve směru růstu, může být u každé vrstvy stanoveno její složení [27], [28].

2.4.3 Analýza dat v elipsometrii

Jak již bylo v předchozích kapitolách zmíněno, elipsometrická data nejsou sama o sobě užitečná, avšak při interpretaci náležitým fyzikálním modelem se jejich využitelnost několikanásobně zvyšuje. Výsledky jsou také vždy na modelu závislé. Velmi detailní a přesné modely mohou být sestaveny užitím klasické elektromagnetické teorie používající Maxwellových rovnic.



Obr. 7: Schéma dopadu a odrazu světla od povrchu vzorku [30]

Na obr. 7 je zakresleno schéma odrazu světla od povrchu vzorku. Paprsek dopadá na povrch vzorku pod úhlem dopadu φ . Paprsek se od povrchu vzorku odráží také pod úhlem φ . Paprsky dopadající a odražené definují rovinu dopadu. Ta definuje dva polarizační směry: p pro polarizaci souběžnou s rovinou dopadu a s pro polarizaci kolmou k rovině dopadu (z německých slov *parallel* pro rovnoběžný a *senkrecht* pro kolmý). Všechny azimutální úhly jsou definovány vzhledem k rovině dopadu, kde kladné rotace jsou brány ve směru hodinových ručiček z pohledu od zdroje světla k detektoru. Je-li povrch vzorku izotropní a nemá nad sebou film nebo jakoukoli jinou vrstvu, je možno využít Maxwellových rovnic ke spočítání komplexních odrazových koeficientů r_s a r_p dle rovnic (8) a (9).

$$r_p = \frac{N_s \cos(\varphi_0) - N_0 \cos(\varphi_s)}{N_s \cos(\varphi_0) + N_0 \cos(\varphi_s)}, \quad r_s = \frac{N_0 \cos(\varphi_0) - N_s \cos(\varphi_s)}{N_0 \cos(\varphi_0) + N_s \cos(\varphi_s)} \quad (8)$$

kde N_0 a N_s jsou komplexní indexy lomu prostředí (vzduch: $N_0 = 1$) a substrátu ($N_s = n_s + ik_s$, kde n_s je index lomu a k_s je extinkční koeficient substrátu), veličiny φ_0 a φ_s jsou komplexní úhly odvozené ze Snellova zákona. Podíly odrazu r_s a r_p jsou také komplexní a naznačují, že světlo odražené od povrchu podstoupí změnu fáze [30].

Pokud se na vzorku poblíž povrchu nachází tenká vrstva, celkové koeficienty odrazu mohou být spočteny pomocí Airyho rovnice (9)

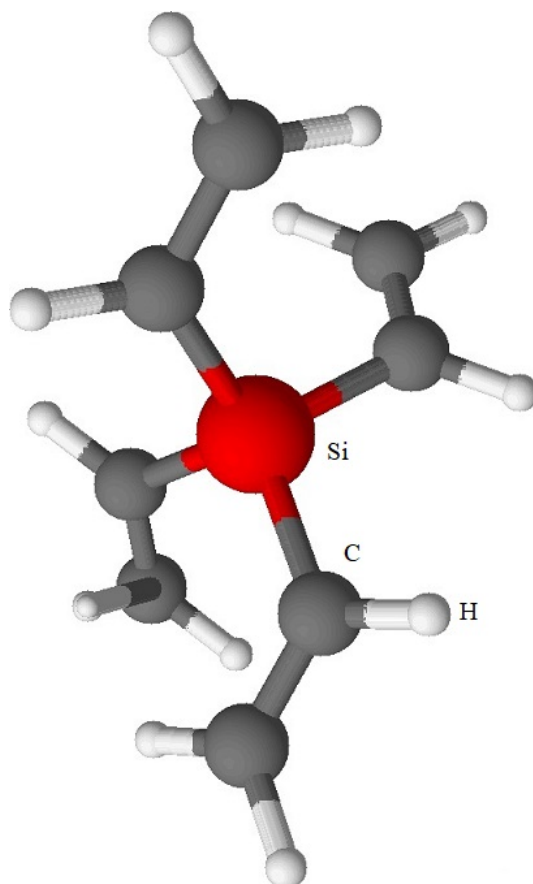
$$r_{s,p} = \frac{r_{1s,p} + r_{1s,p} e^{-2ib}}{1 + r_{1s,p} r_{1s,p} e^{-2ib}}, \quad b = \frac{2\pi d N_f \cos(\varphi_f)}{\lambda} \quad (9)$$

kde d je tloušťka vrstvy, N_f je komplexní index lomu filmu, φ_f je komplexní úhel uvnitř filmu definován Snellovým zákonem, veličiny $r_{1s,p}$ a $r_{2s,p}$ jsou komplexní koeficienty odrazu vypočtené pomocí rov. (4) pro mezifázi vzduch–film a film–substrát [27].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály, látky a plyny

Tenké vrstvy vytvořené pomocí PECVD byly připraveny za užití prekurzoru tetravinylsilanu $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$, molekulová hmotnost $136,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, čistota 97 %, dodán firmou Sigma-Aldrich Co. Na obr. 8 je vyobrazen 3D modelu struktury tohoto prekurzoru, jehož páry byly využívány k depozici. Prekurzor samotný je v aparatuře umístěn uvnitř nádoby, okolo které ve větší nádobě proudí chladicí médium (voda) udržované na konstantní teplotě $15\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 8: Znázornění 3D struktury prekurzoru tetravinylsilanu (TVS)

Oproti ostatním prekurzorům uvedeným v tab. 2 má TVS výhodu tu, že amorfní slitiny z něj vytvořené obsahují vysoké množství vinylových skupin zajišťujících dobrou adhezi k polymerní matici v polymerních kompozitech.

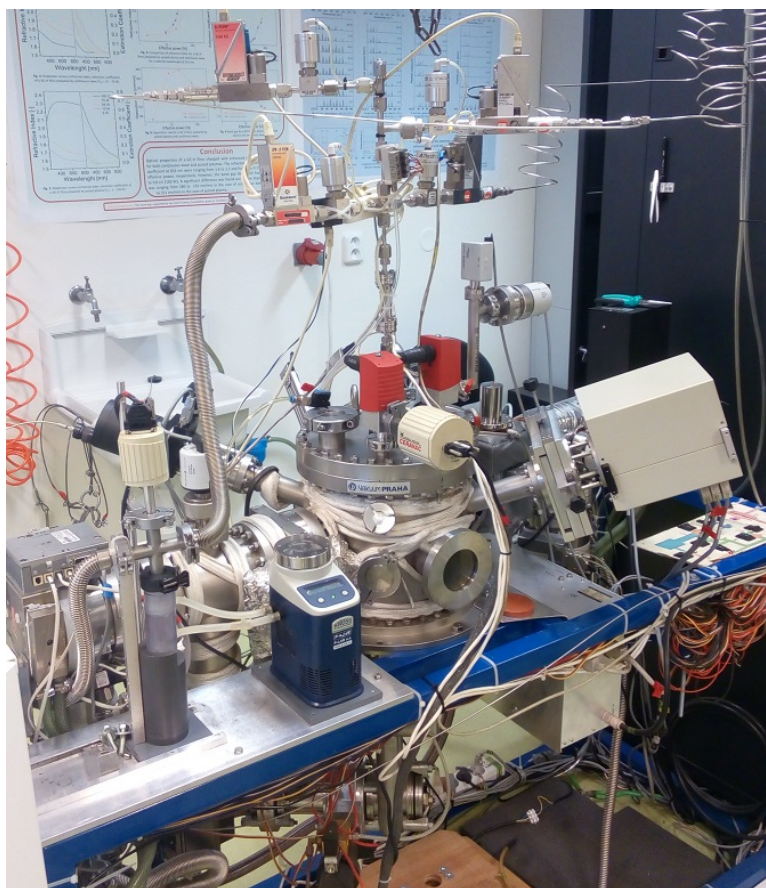
Během depozice bylo využito dvou plynů, a to argonu a kyslíku. Argon byl použit jako čistící médium před začátkem depozice k očištění vzorku substrátu a reakční komory, a jako plyn pro předúpravu a aktivování substrátu. Dále byl využit jako směsný plyn pro prekurzor při depozici, a také jako ochranná atmosféra při vyhasínání radikálů vzniklých v plazmatu po deponování. Argon byl dodáván firmou Linde Technoplyn a.s. s označením 5.0, tedy o čistotě 99,999 %.

Druhý použitý plyn, taktéž dodávaný firmou Linde Technoplyn a.s., byl kyslík o čistotě 99,995 % nesoucí označení 4.5. O_2 byl použit během depozice jako směsný plyn pro tetravinylsilan.

Při procesu deponování byla směs plynů monomeru a směsného plynu deponována na oboustranně leštěný křemíkový substrát (Si wafer) o průměru 150 mm a tloušťce 0,6 mm, který byl dodán firmou ON Semiconductor Czech Republic s.r.o. Tento substrát je vlastním polovodičem typu P, má krystalografickou orientaci povrchu, na němž se nachází vrstva nativního oxidu křemičitého.

3.2 Aparatura A3 a její hlavní části

K depozici všech vzorků nanovrstev pomocí technologie PECVD byla použita aparatura A3 (obr. 9). Jedná se o vysokovakuový systém konstruovaný pro kapacitně vázaný výboj plazmy (angl. capacitively coupled plasma – CCP). Kvalita základního vakua v této aparatuře dosahuje 10^{-5} – 10^{-6} Pa, avšak pro samotný proces deponování se využívá procesní tlak v rozsahu 10^0 – 10^2 Pa.

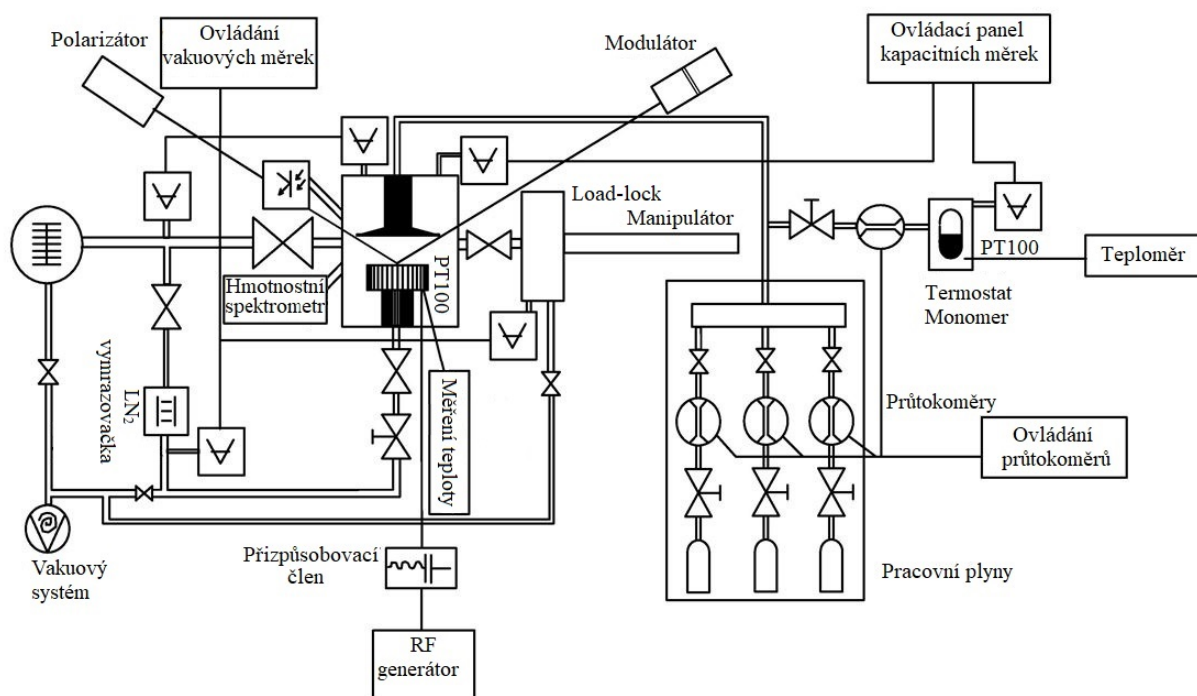


Obr. 9: Fotografie aparatury A3

Většina aparatury je vyrobena z nerezových ocelí AISI 304 a 321 dodávaných firmou Vakuum Praha s. r. o. Jednotlivé hlavní součásti aparatury jsou spojeny pomocí vakuových měděných těsnění nebo „o-kroužků“ z fluorovaného elastomeru Viton od firmy DuPont CZ s.r.o. Tato těsnění jsou použita pro jejich vynikající odolnost vůči agresivním chemikáliím a vysokým teplotám.

Vakuum v aparatuře zajišťuje čerpací soustava vývěv. Prvotní vakuum (fore vacuum) je zajištěno šnekovou pumpou (scroll pumpou) Triscroll 300, dodanou firmou Varian o čerpací rychlosti $210 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, schopnou dosáhnout vakua v jednotkách Pa. Vyšší vakuum

je poté zprostředkováváno turbomolekulární vývěvou TMU 261P (Pfeiffer Vacuum Austri GmbH) o čerpací rychlosti $170 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ při 50 000 rpm (angl. rotations per minute – otáčky za minutu). Systém vývěv je použit k zajištění tlaku $<10^2 \text{ Pa}$ na vstupu i výstupu turbomolekulární vývěvy, a proto je před ní zařazena scroll vývěva vytvářející fore vacuum. Schéma zapojení aparatury je zobrazeno na obr. 10. Nejdůležitější prvek aparatury představuje válcová reakční komora o průměru 250 a výšce 250 mm, uvnitř které se nachází dvě elektrody. Tyto elektrody jsou vůči sobě paralelní, a jsou vyrobené z OFHC mědi (oxygen free high conductivity – bezkyslíkatá vysoce vodivá měď). Pomocí uzemněné horní elektrody o průměru 135 mm se do reaktoru přivádí plyny, tedy páry monomeru i směsné plyny argon a kyslík. U par monomeru se kromě tlaku sleduje také jeho teplota pomocí termostatu. Spodní elektroda o průměru 114 mm, zvaná pracovní, je otočná a slouží k přivádění radiofrekvenčního výkonu pomocí generátoru a jeho přizpůsobovacího členu. Elektroda dále slouží k osazení až šesti lodičkami z OFHC mědi, do kterých jsou uchycovány vzorky Si waferu (obr. 17 a obr. 20).

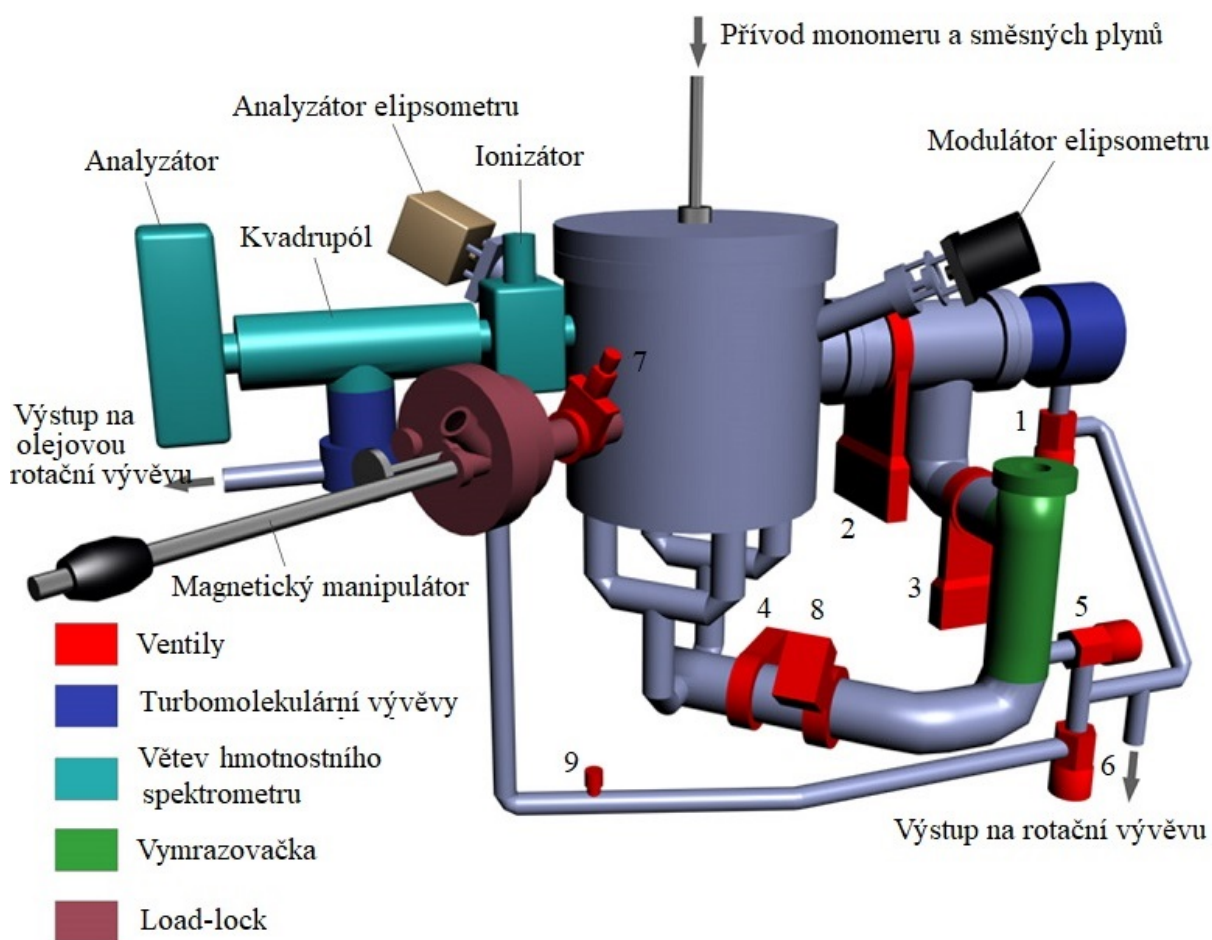


Obr. 10: Schéma zapojení a veškerých součástí aparatury A3 [31].

Tyto lodičky jsou do reaktoru na spodní elektrodu zasouvány z tzv. load-locku, což je komora sloužící k dočasnému uskladnění připravených vzorků substrátu. V komoře je otočný karusel o 12 pozicích. K manipulaci s lodičkami uvnitř aparatury slouží magnetický manipulátor. Vzorky jsou do load-locku pod vakuem ukládány po dobu jednoho dne před i po depozici, a to za účelem odstranění navázaných prvků na povrchu substrátu před depozicí a na povrchu vrstvy po depozici. Další výhodou load-locku je možnost jej zavzdušnit a dále manipulovat s nadeponovanými vrstvami, aniž by došlo k zavzdušnění hlavní reakční komory. Odčerpání na kvalitní vakuum z atmosférického tlaku v hlavní komoře je totiž časově náročný proces trvající až dva dny. K oddělení load-locku a hlavní komory slouží oddělovací ventil.

Ke sledování stavu vakua v aparatuře slouží 8 měrek tlaku vyrobených firmami Pfeiffer Vacuum a Leybold Vacuum. Měrky od firmy Pfeiffer Vacuum jsou kalibrovány pouze pro jeden konkrétní druh plynu a vakuum měří pouze v určitém oboru tlaků, neměří tedy tlak v absolutních hodnotách. Jedná se o měrky TPR 261 (Piraniho měrka 5×10^{-2} až 1×10^{-5} Pa), IKR 261 (Penningova měrka 2×10^{-7} – 1 Pa) a PKR 251 (kombinovaná Piraniho a Penningova měrka 5×10^{-7} – 1×10^{-5} Pa). Měrky od firmy Leybold Vacuum jsou schopny měřit absolutní hodnoty tlaku, jelikož jsou měrkami kapacitními. Tlakem plynu se deformuje membrána uvnitř těchto měrek, jako následek vzniká změna dielektrika a změn kapacity kondenzátoru. V aparatuře jsou přítomny konkrétně dva typy měrek, jsou jimi měrky CTR 90 a CTR 91 (rozsah 1×10^{-2} – 1×10^{-3} Pa).

Na aparatuře A3 se nachází celkem 9 ventilů od firmy VAT s kombinovaným ovládáním, tedy ručním i pneumatickým. Jejich polohy jsou zřejmé z obr. 11, kde mají ventily příslušné očíslování. Ventil č. 7 je spojovacím ventilem load-locku a reakční komory, a je vždy ovládán ručně. Ventil č. 8 je speciální motýlkový ventil ovládaný přes software v kontrolním programu aparatury. Obsahuje záklopku ovládanou krokovým motorem se 100 000 pozicemi, což umožňuje nastavit přesný tlak v reaktoru během probíhající depozice pomocí přesné regulace průtoku. Ventil č. 9 je vždy ovládán elektromagneticky a slouží k zavzdušnění load-locku.

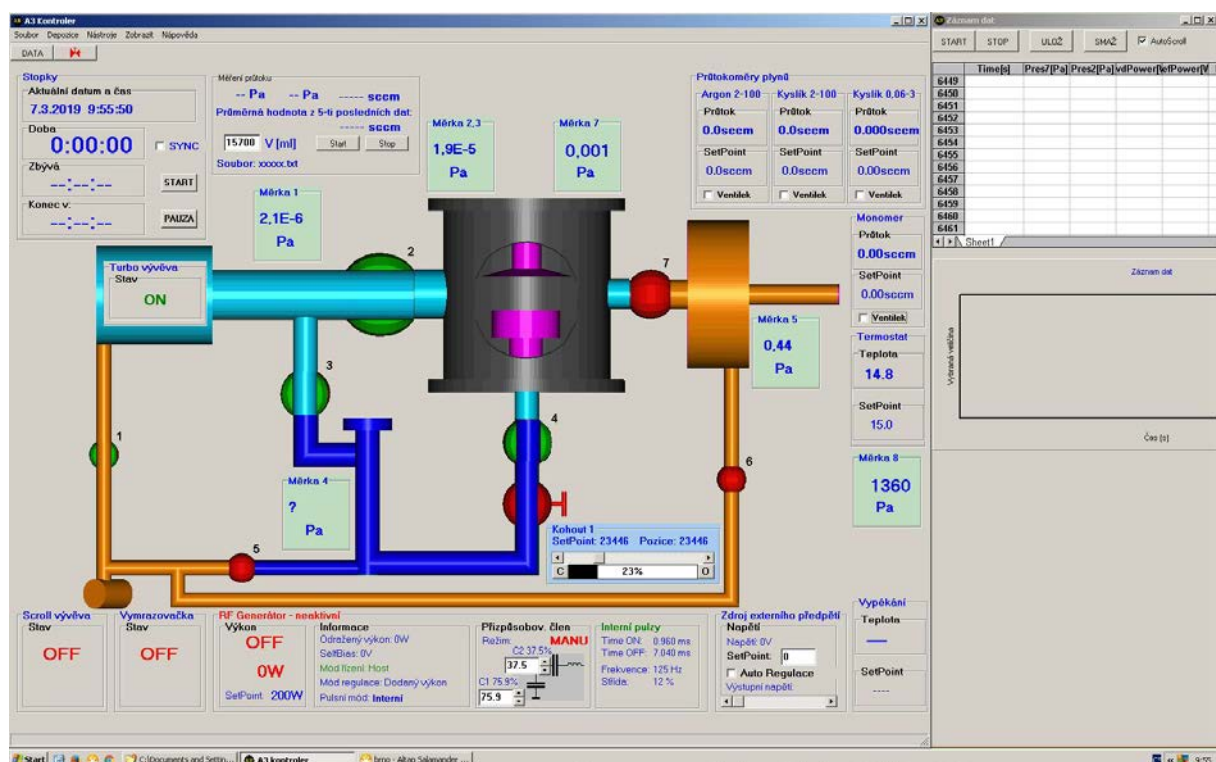


Obr. 11: 3D znázornění aparatury A3 s barevně vyznačenými hlavními částmi [31]

Téměř všechny funkce depozičního systému jsou ovládány přes software „A3 Kontroler“, z nějž je zachycen snímek na obr. 12. Program slouží k regulování průtoků plynů, ovládání všech funkcí generátoru, sledování všech tlaků během depozice, otvírání a zavírání ventilů a škrcení motýlového ventilu.

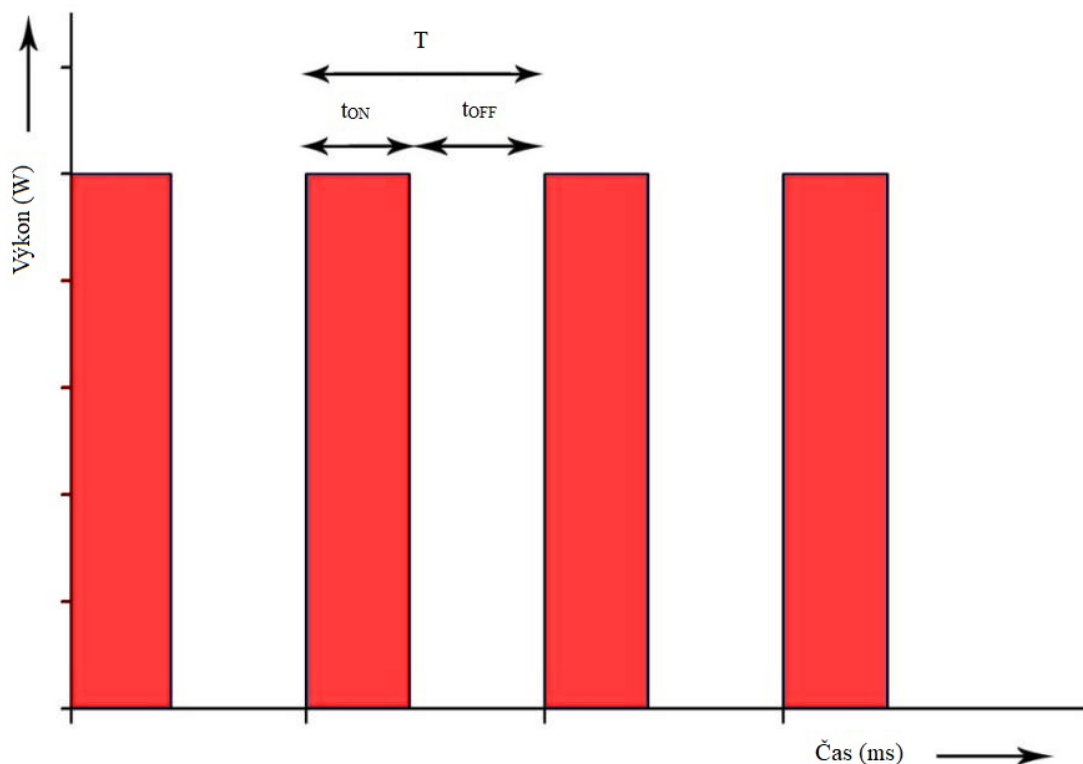
Součástí aparatury je také hmotnostní spektrometr typu HAL 511/3F, který vyrobila firma Hiden Analytical. Při deponování slouží zejména ke sledování fragmentů vzniklých v plazmatu. Může však také zajišťovat kontrolu čistoty vstupních plynů nebo kontrolovat těsnost spojů celé aparatury.

Nad pracovní elektrodou se nachází pohyblivá clonka (angl. shutter). Tato clonka umožňuje přesné zahájení depozice vrstvy na substrát po ustálení podmínek v plazmatu.



Obr. 12: Snímek ovládacího softwaru aparatury A3 – A3 Kontroler

Výboj plazmatu je v aparatuře generován pomocí generátoru Caesar 1310 od firmy Dressler Advanced Energy (max. výkon 1000 W a max. frekvence 13,56 MHz se zátěží 50 Ω). Generátor je ovládán pomocí programu A3 Kontroler, který dovoluje nastavovat výkon dodávaný do výboje. Dodávaný výkon se může měnit i během samotné depozice, což umožňuje tvorbu gradientních struktur s plynulým přechodem vlastností na hranicích jednotlivých vrstev. Může pracovat v pulzním i kontinuálním režimu, jednotlivé pulzy je možné také značně modifikovat, a to v rozsáhlém oboru frekvencí a stříd. Pulzy fungují na principu střídání časových intervalů v periodě T , přičemž je výboj zapnut (t_{ON}) a vypnut (t_{OFF}) dle schématu na obr. 13.



Obr. 13: Schéma principu pulzů generátoru pracujícím v pulzním režimu

V rov. 10 a 11 jsou zobrazeny vztahy mezi stavy výboje t_{ON} a t_{OFF} a periodou T a frekvencí f . Střída S je veličina porovnávající výkon dodávaný v pulzním režimu oproti režimu kontinuálnímu, jak je vidno z rov. 12. Na základě střidy se dá vypočítat efektivní výkon P_{ef} , jehož výpočet je uveden v rov. 13. Jelikož je však hodnota P_{ef} nezávislá na frekvenci pulzů, je nutné vždy uvádět také frekvenci anebo t_{ON} pulzů. P_{kont} je celkový dodaný výkon výboji.

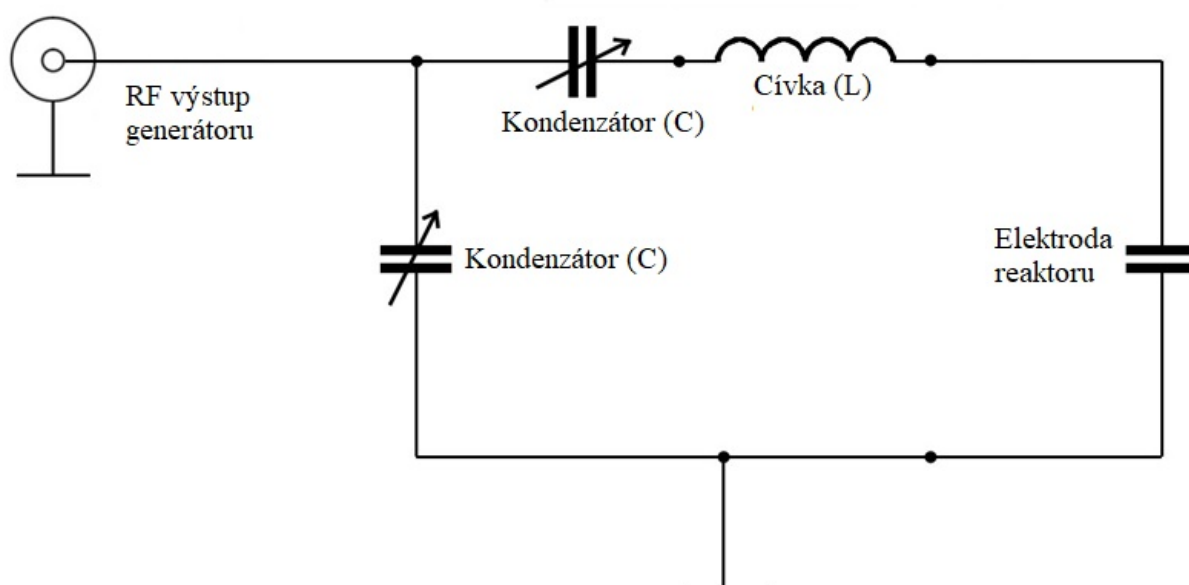
$$T = t_{ON} + t_{OFF} \quad (s) \quad (10)$$

$$f = T^{-1} \quad (Hz) \quad (11)$$

$$S = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}} \cdot 100 = \frac{t_{ON}}{T} \cdot 100 \quad (\%) \quad (12)$$

$$P_{ef} = P_{kont} \cdot S \quad (W) \quad (13)$$

V aparatuře dochází při generaci pulzů k tvorbě tepelných ztrát v závislosti na elektrickém odporu. Důsledkem těchto ztrát je odražený (ztrátový výkon), k jeho odstranění se využívá přizpůsobovacího členu generátoru. Jedná se o obvod složený ze dvou paralelně zapojených kondenzátorů, přičemž za jedním z kondenzátorů je zapojena cívka, viz schéma na obr. 14. Základem přizpůsobovacího členu je tedy laditelný LC rezonanční obvod (obvod složený z cívky a kondenzátoru), ve kterém jsou pomocí krokových motorů laditelné kapacity obou kondenzátorů. Ladění je zprostředkováno v programu A3 Kontroler. Odražený výkon se eliminuje laděním členu na správnou rezonanční frekvenci.



Obr. 14: Schéma přizpůsobovacího členu RF generátoru aparatury A3

Skutečný výkon dodávaný do výboje se vypočte rozdílem výstupu generátoru a odraženého výkonu (rov. 14). Předchozí vztah efektivního výkonu nebral v úvahu odražený výkon, proto je pro jeho výpočet zavedena rov. 15 pracující se skutečným výkonem. Během depozice je snaha dosáhnout nulového P_{ztr} po celou dobu deponování. Ztrátový výkon totiž ovlivňuje efektivní výkon, a docházelo by tedy k depozici za jiných podmínek, než jaké byly definovány.

$$P_{Sk} = P - P_{ztr} \quad (W) \quad (14)$$

$$P_{ef} = (P - P_{ztr}) \cdot S = P_{sk} \cdot S \quad (W) \quad (15)$$

3.3 Spektroskopický elipsometr

Součástí aparatury je *in situ* fázově modulovaný elipsometr UVISEL® vyrobený firmou Horiba Jobin-Yvon. Skládá se z xenonového zdroje světla o výkonu 75 W, modulátoru, analyzátoru, multikanálového spektrografu včetně monochromátoru. *In situ* v tomto případě znamená, že hlavní části jsou přímo připevněny k reaktoru. Přímé připevnění umožňuje měření optických parametrů vrstev přímo uvnitř reaktoru během depozice nebo po ní, aniž by byly vystaveny atmosférickému tlaku nebo vzduchu, který může způsobit oxidaci vrstvy. Ovládání elipsometru je zprostředkováno pomocí samostatné počítačové jednotky s řídicím programem „DeltaPsi2“, jehož prostředí je zobrazeno na obr. 16. Modulovaným elipsometrem se rozumí nastavení otočných částí elipsometru v polohách vyčtených v tab. 3:.

Tab. 3: Úhly, ve kterých jsou fixované jednotlivé části elipsometru aparatury A3

část elipsometru	úhel v pozici (°)
analyzátor	45
polarizátor	45
modulátor	0

Fázové zpoždění kompenzátoru δ je funkcí času. Měřenou veličinou je v tomto uspořádání modulovaná intenzita světla I (rov. 16):

$$I(\lambda, t) = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t) \quad (16)$$

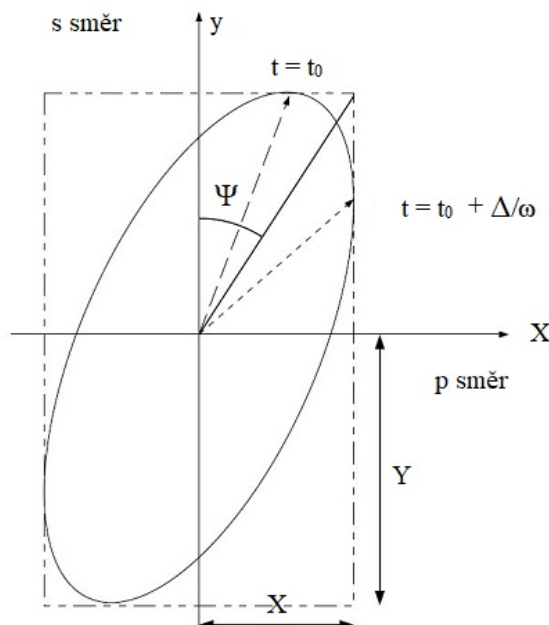
kde $I_0 = 1$ je intenzita pozadí, I_s a I_c jsou přidruženými elipsometrickými parametry, které jsou měřeny a $\delta(t) = A_0 \sin(\omega t)$ s tím, že A_0 je modulovaná amplituda úměrná poměru V/λ , přičemž V je excitační napětí a λ je vlnová délka světla. Pro případ nastavení úhlů v tab. 3 pro parametry I_s a I_c platí následující vztahy (rov. 17–19):

$$I_0 = 1 \quad (17)$$

$$I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta \quad (18)$$

$$I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta \quad (19)$$

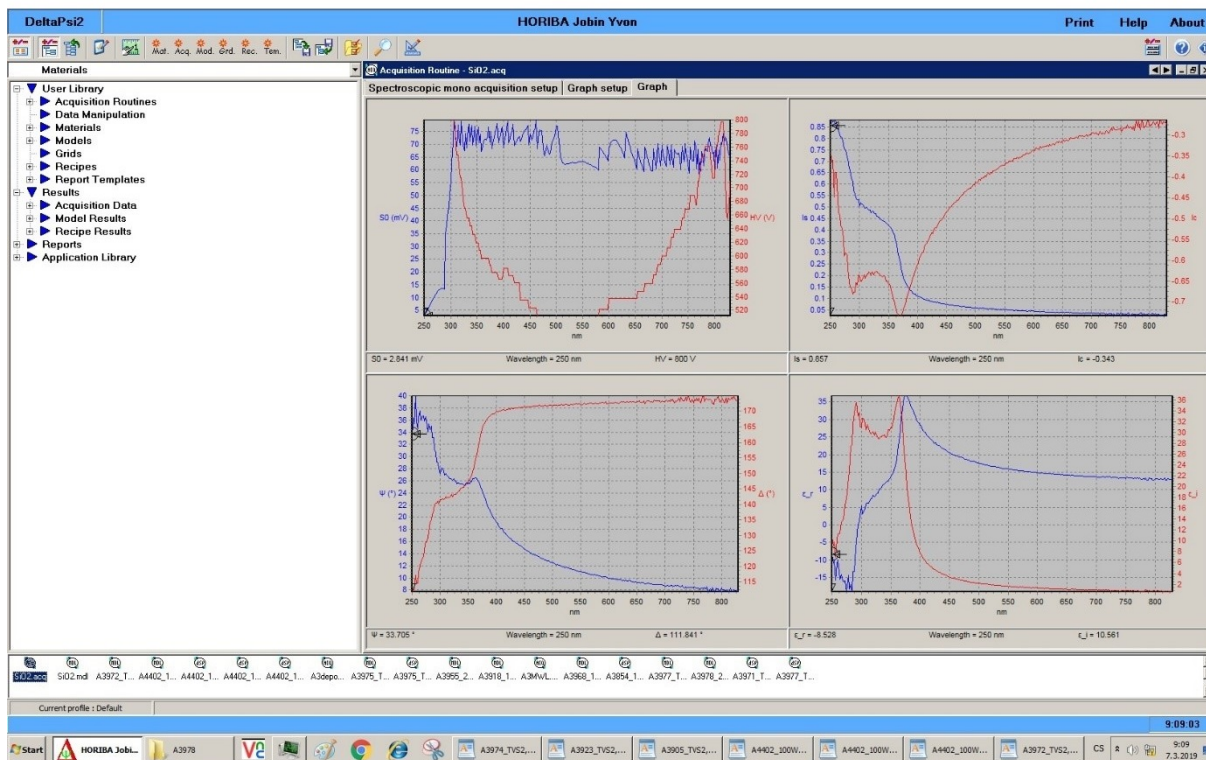
kde Δ je relativní změna fáze mezi rovnoběžnou a kolmou složkou polarizovaného světla a Ψ je podíl amplitud mezi rovnoběžnou a kolmou složkou polarizovaného světla. Význam obou těchto veličin je zobrazen na obr. 15.



Obr. 15: Zobrazení elipsometrických úhlů

Zařízení je nastaveno, aby na aparatuře A3 byl zajištěn úhel dopadu světelného svazku fixně nastaven na $70,3^\circ$. Jelikož je však každá měděná lodička jinak vysoká, není tento úhel pro dvě různé depozice stejný. Světlo je emitováno z xenonové lampy, dále je vedeno optickým kanálem do analyzátoru, který obsahuje polarizační optiku. V analyzátoru je světlo fokusováno, aby dopadalo pod přesným úhlem na vzorek. Rovněž se zde nachází i clona měnící tvar a velikost světelného svazku. Světelný svazek odražený od vzorku prochází fotoelastickým modulátorem a polarizátorem, ze kterých je dále fokusován do optického vlákna. Vstupní signál z tohoto vlákna může být následně směřován do spektrometru s monochromátorem FUV 200 nebo do multikanálového spektrografu MWL-SCAN. FUV 200 monochromátor analyzuje světelný svazek v rozmezí vlnových délek 190–830 nm. Je přesnější než

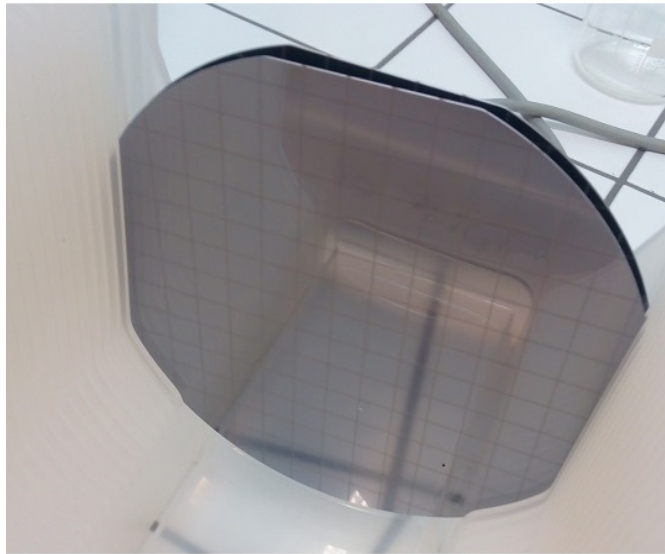
multikanálový spektrometr, avšak měření trvá podstatně déle, proto se tento typ měření využívá zejména při stanovování optických parametrů a tloušťky vrstev po depozici. Elektrický signál vystupující z monochromátoru je dále zpracováván příslušnou výpočetní jednotkou a vyhodnocen za pomoci programu DeltaPsi2 (obr. 16).



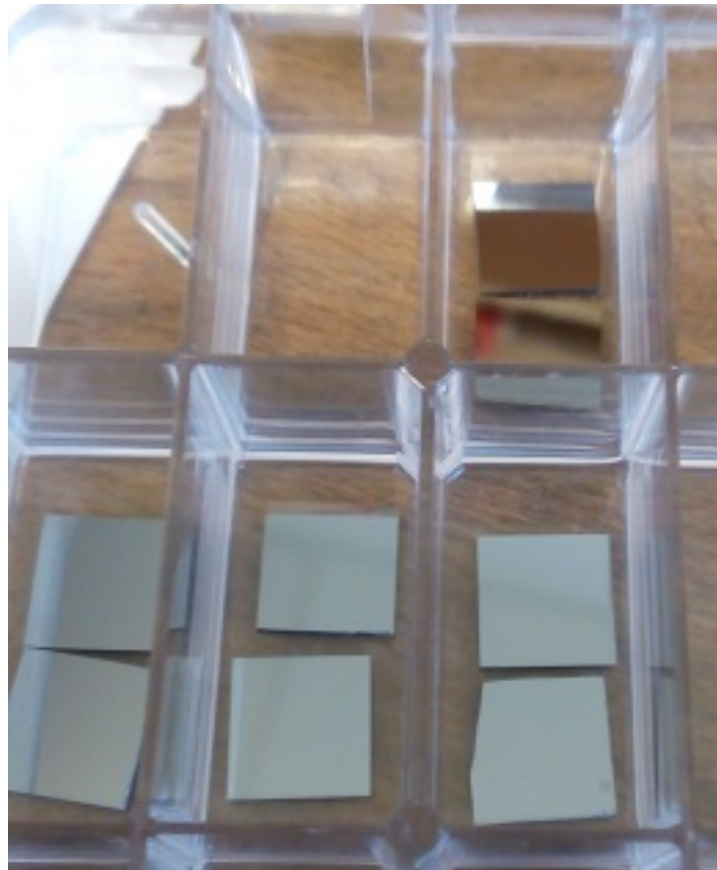
Obr. 16: Snímek Uživatelského prostředí DeltaPsi2 sp. elipsometru aparatury A3

3.4 Postup přípravy vzorků a průběhu depozice

Před započítím samotné depozice bylo potřeba připravit vzorky Si waferu o stanovených rozměrech. Si wafer (obr. 17) byl nařezán laserem a poté ručně nalámán na vzorky o požadovaných rozměrech (10×10×0,6 mm). Takto nařezané vzorky jsou zachyceny na obr. 18. Pro zachování nejvyšší možné čistoty substrátu bylo se vzorky manipulováno pinzetou.



Obr. 17: Si wafer použitý k přípravě vzorků pro depozici tenkých vrstev



Obr. 18: Laserem nařezané a očištěné vzorky Si waferu.



Obr. 19: Čištění vzorků v kádince s ethanolem v ultrazvukové čističce Transsonic T310

Nařezané a nalámané vzorky substrátu byly poté očištěny vložení do kádinky s ethanolem a následným vložení do ultrazvukové čističky Transsonic T310 (obr. 19) po dobu 15 min. Ethanol byl vylit a proces byl opakován s destilovanou vodou v kádince. Vzorky byly nechány odkapat na Petriho misku postavením na hranu, aniž by se plochou určenou pro deponování dotýkaly Petriho misky. Takto očištěné vzorky byly ponechány v plastových krabičkách v exsikátoru o konstantní teplotě a vlhkosti.

Po vysušení byly vzorky upnuty do lodiček z OFHC mědi (obr. 20). Následně byla lodička i se vzorkem očištěna tlakovou pistolí se vzduchem k odstranění všech případných prachových částic a vložena do zavzdušněného load-locku.



Obr. 20: Lodička z OFHC mědi určená k upnutí vzorků

Vzorky byly po uzavření komory load-locku a jejím odvětrání ponechány alespoň jeden den pod vakuem. Následně bylo přistoupeno k samotnému procesu depozice. Pro každé stanovené podmínky byla provedena depozice na jeden substrát Si waferu.

Aparatura byla evakuována na základní tlak pomocí scroll i turbomolekulární vývěvy. Lodička se substrátem byla přemístěna pomocí magnetického manipulátoru z load-locku do reaktoru na otočnou pracovní elektrodu. Komora load-locku byla oddělena od reakční komory uzavřením spojovacího ventilu č. 7. Spodní elektrodou bylo poté posouváno, aby se světelný paprsek emitovaný lampou elipsometru odrážel od středu plochy substrátu. Dále byla upravena intenzita signálu světla odrážejícího se od vzorku na maximum a vzápětí automaticky doladěna softwarem.

V dalším kroku byly odsáty páry monomeru, aby se do reaktoru dostávaly čerstvé výpary TVS během depozice. Následně byl uzavřen ventil č. 2 a reaktor byl zapuštěn argonem, což bylo provedeno automatickým škrcením motýlového ventilu. Ten byl nastaven do pozice zajišťující při toku 10 sccm Ar tlak v reaktoru 5,7 Pa.

Následovala předúprava substrátu argonovou plazmou. Pomocí programu A3 Kontroler byl výkon nastaven na hodnotu 5 W v kontinuálním režimu. Výboj plazmatu byl ponechán zapnut po dobu 10 min. Tímto došlo k aktivaci povrchu substrátu plazmatem. Po skončení výboje následovalo evakuování reaktoru, byl zastaven tok Ar a otevřen ventil č. 2 pro rychlejší evakuaci. Evakuace probíhala po dobu 10 minut. Během evakuování byla rovněž posunuta clonka nad pracovní elektrodu.

Po uplynutí této doby byl ventil č. 2 opět uzavřen a byly nastaveny toky plynu monomeru na požadovanou hodnotu 0,3 sccm a směsných plynů na 3,5 sccm (ať již Ar nebo O₂). po ustálení tlaku byl motýlový ventil manuálně nastaven, aby byl v reakční komoře tlak 2,7 Pa. V mezidobě byl nastaven generátor na požadované podmínky. Těmi byly $P = 200$ W; pulzní režim, $S = 0,12$; $P_{ef} = 25$ W, $t_{ON} = 0,96$ ms; $t_{OFF} = 7,04$ ms a hodnoty kapacitních členů kondenzátorů přizpůsobovacího členu na hodnoty zajišťující $P_{ztr.} = 0$.

Po nastavení ventilu č. 7 byl zapnut výboj po dobu 10 minut k ustálení podmínek v plazmatu. Po uplynutí této doby byla odsunuta clonka nad substrátem a výboj byl ponechán zapnut po předem stanovenou dobu, během které vrstva dosáhla požadované tloušťky. Po uplynutí této doby byl výboj vypnut a byl sledován vývoj tlaku v reaktoru, který měl opět dosáhnout hodnoty 2,7 Pa. Po ustálení byly vypnuty toky monomerů. Pro multivrstvy bylo hned po změření tloušťky první vrstvy elipsometrií pokračováno nastavením toků monomeru a směsného plynu na požadované hodnoty a proces depozice byl opakován od nastavení motýlového ventilu na tlak 2,7 Pa.

Po ukončení depozice byly vypnuty všechny toky plynů a reaktor byl zaplněn 10 sccm Ar k vyhasnutí volných radikálů přítomných v reaktoru po dobu 1 h. Po uplynutí této doby byl tok argonu vypnut, ventil č. 2 otevřen a reakční komora evakuována. Mezitím byly stanoveny optické parametry poslední deponované vrstvy elipsometrickým měřením.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Připravené vzorky

Postupem popsaným v předchozí kapitole (kap. 3.4) bylo připraveno několik vzorků tenkých vrstev a-SiC:H ze směsi TVS/Ar (0,3 sccm/3,5 sccm) a a-SiO:H ze směsi TVS/O₂ (0,3 sccm/3,5 sccm). Jejich název, depoziční podmínky a tloušťka jsou shrnuty v tab. 4.

Tab. 4: Výčet připravených vzorků, depozičních podmínek těchto vzorků a předpokládané a skutečné tloušťky vzorků

označení vzorku	celkový výkon P (W)	pulzy t _{ON} ; t _{OFF} (ms)	efektivní výkon P _{ef} (W)	počet vrstev	pořadí vrstvy	materiál vrstvy	předp. tloušťka vrstvy d _{teor} (nm)	skutečná tloušťka vrstvy d _{skut} (nm)
A3975	200	0,96;7,04	25	1	-	a-SiO:H	50	51,8±0,2
A3977	200	0,96;7,04	25	1	-	a-SiC:H	100	83,8±0,2
A3979	200	0,96;7,04	25	1	-	a-SiO:H	100	100,1±0,1
A3980	200	0,96;7,04	25	2	1	a-SiC:H	100	107,7±0,3
	200	0,96;7,04	25		2	a-SiO:H	100	99,1±0,2
A3981	200	0,96;7,04	25	1	-	a-SiC:H	50	55,5±0,5
A3982	200	0,96;7,04	25	2	1	a-SiC:H	50	49,5±0,5
	200	0,96;7,04	25		2	a-SiO:H	50	49,4±0,3
A3983	200	0,96;7,04	25	10	1	a-SiC:H	100	106,9±0,3
	200	0,96;7,04	25		2	a-SiO:H	100	100,5±0,2
	200	0,96;7,04	25		3	a-SiC:H	100	109,6±0,2
	200	0,96;7,04	25		4	a-SiO:H	100	105,7±0,4
	200	0,96;7,04	25		5	a-SiC:H	100	108,5±0,2
	200	0,96;7,04	25		6	a-SiO:H	100	11,9±0,4
	200	0,96;7,04	25		7	a-SiC:H	100	101,4±0,2
	200	0,96;7,04	25		8	a-SiO:H	100	102,±0,6
	200	0,96;7,04	25		9	a-SiC:H	100	107,2±0,2
	200	0,96;7,04	25		10	a-SiO:H	100	97,9±0,6
A3985	200	0,96;7,04	25	4	1	a-SiC:H	200	204,5±0,4
	200	0,96;7,04	25		2	a-SiO:H	200	193,4±0,5
	200	0,96;7,04	25		3	a-SiC:H	200	201,3±0,3
	200	0,96;7,04	25		4	a-SiO:H	200	196,3±0,5
A3986	200	0,96;7,04	25	1	-	a-SiC:H	200	194,2±0,3
A3987	200	0,96;7,04	25	1	-	a-SiO:H	200	199,1±0,6
A3989	200	0,96;7,04	25	2	1	a-SiC:H	200	205,8±0,4
	200	0,96;7,04	25		2	a-SiO:H	200	195,5±0,6
A3990	200	0,96;7,04	25	2	1	a-SiO:H	200	195,1±0,6
	200	0,96;7,04	25		2	a-SiC:H	200	205,0±0,3

Byly připraveny vrstvy a vrstevnaté nanostruktury o tloušťkách jednotlivých vrstev 50, 100 a 200 nm. Pro všechny tyto tloušťky byly deponovány jednovrstvy slitiny karbidu i oxidu křemíku. Dále byly připraveny dvojevrstvy, kde první vrstva byla karbidová a druhá oxidová, v případě 200 nm vrstev byla následně připravena dvojevrstva, kde bylo pořadí vrstev

převráceno. U tloušťky 100 nm byla připravena taktéž desetivrstva, kde se střídala vrstva karbidu s oxidem. Podobně byla připravena rovněž nanostruktura skládající se ze čtyř vrstev s jednotlivými vrstvami o tloušťce 200 nm.

Pomocí analýzy RBS/ERDA (Rutherford backscattering spektrometry + elastic recoil detection analysis) vypracované na kooperujícím pracovišti bylo stanoveno prvkové složení a-SiO:H a a-SiC:H vrstev, které je vyneseno v tab. 5. Tato metoda spočívá v bombardování vzorku ionty s nízkou molekulovou hmotností o velmi vysoké energii, které způsobují vyražení atomů, které jsou poté detekovány pomocí elastického rozptylu [32]. Vrstvy TVS/O₂ se skládají z více než 90 % z křemíku a kyslíku a mají tedy charakter hydrogenovaného amorfního oxidu křemíku, zatímco u vrstev TVS/Ar je z nadpoloviční většiny zastoupen uhlík, dále vodík a křemík, což vypovídá o charakteru karbidové vrstvy.

Tab. 5: Prvkové složení vrstev stanovené pomocí RBS/ERDA

materiál vrstvy (směs plynů)	C (at. %)	Si (at. %)	O (at. %)	H (at. %)	Ar (at. %)
a-SiO:H (TVS/O ₂)	0	35	58	7	0
a-SiC:H (TVS/Ar)	62	11	3	21	3

4.2 Optické modely, elipsometrické intenzity a fitování

Signál detekovaný pomocí elipsometrie je měřen v intenzitách I_s a I_c . Ty jsou poté převedeny modelovými simulacemi na základě navržené geometrické konfigurace vzorku a správně zvolené parametrizace dielektrické funkce na kýžené parametry Δ a Ψ , případně na index lomu n a extinkční koeficient k . Tím byla pro tento případ Tauc-Lorentzova parametrizace, která byla vybrána, jelikož se jedná o optimální a nejčastěji využívanou parametrizaci pro popisování optických vlastností amorfních dielektrik na bázi křemíku [28], [30], [33]. Tato parametrizace se skládá z pěti parametrů. Imaginární část dielektrické funkce $\varepsilon_2(E)$ je parametrizována čtyřmi parametry, kterými jsou v rov. (20) Taucova konstanta A_T , rozšiřovací parametr Γ , energie nejvyššího přechodu A_0 a šířka zakázaného pásu E_g :

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \left(\frac{A_T (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2) + \Gamma^2 E^2} \right) & E > E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases} \quad (20)$$

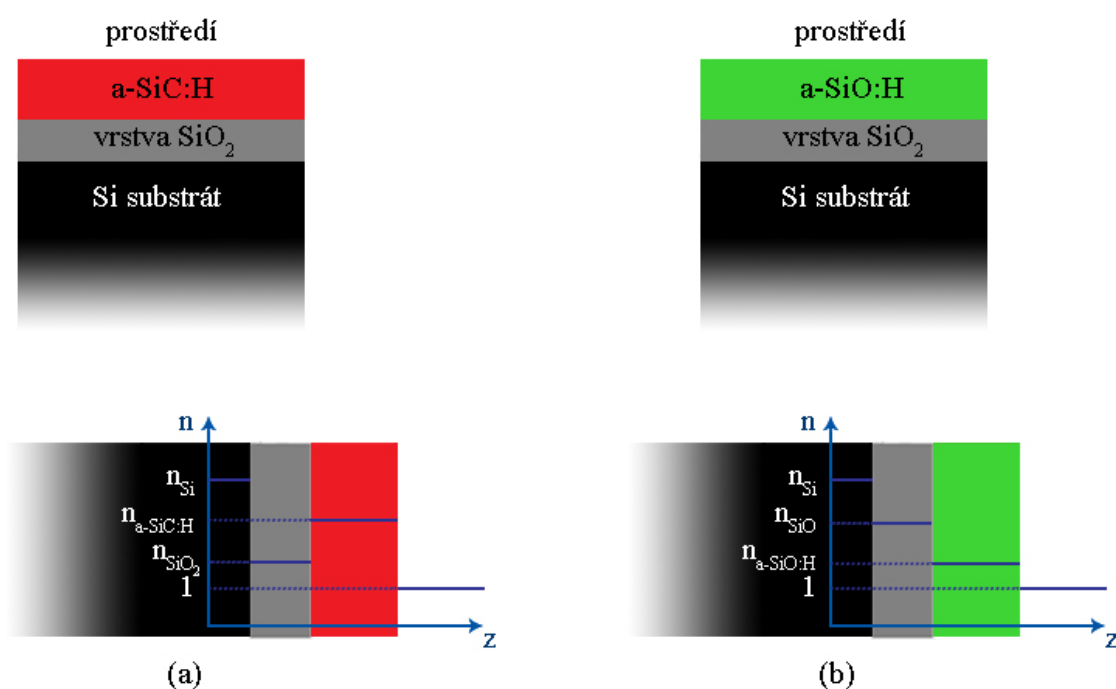
Skutečná část dielektrické funkce $\varepsilon_1(E)$ je získána Kramers-Kronigovou integrací (rov. (21)):

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1^\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (21)$$

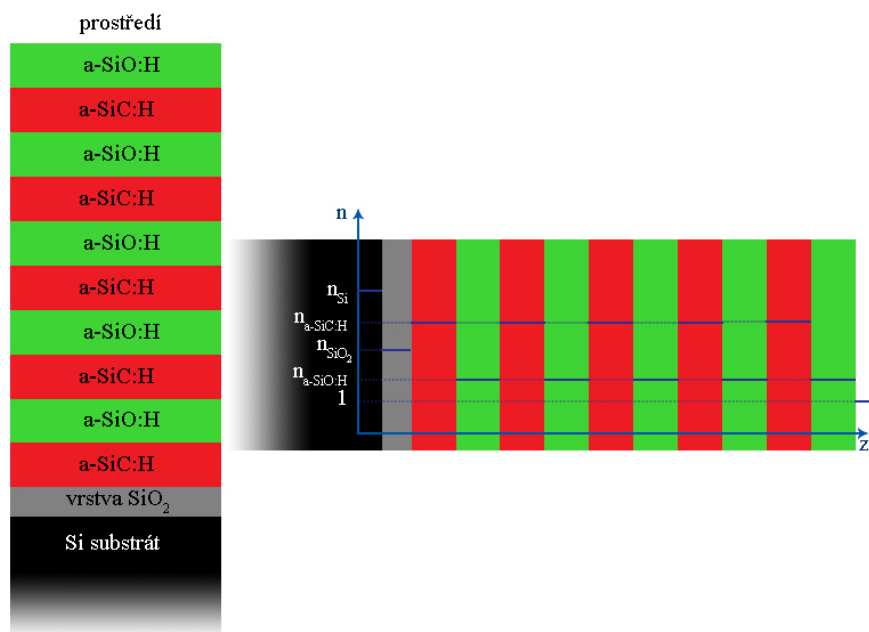
kde P je Cauchyho principová část integrálu se zahrnutým fitovacím parametrem ε_1^∞ [34][35].

Pro správné nařizování experimentálních dat je dále třeba sestavit správný optický model. Ten se musí skládat nejméně ze dvou komponent, kterými je jedním směrem nekonečný

substrát a vrstvy. V optickém modelu je vrstva Si substrátu modelována soustavou parametrů popisující materiálové vlastnosti. Tento substrát byl stejný pro všechny vzorky, proto byl při modelování využit pokaždé stejný soubor zohledňující přítomnost substrátu z knihovny softwaru. Podobně byla ve všech modelech zahrnuta rovněž vrstva nativního oxidu křemičitého na povrchu Si waferu [3], [8], [10], [36], [37], [38]. Nad substrátem s tenkým filmem nativního SiO_2 již byly následně modelovány samotné deponované vrstvy či multivrstvy (obr. 21). Na obr. 21 jsou hodnoty indexu lomu pro vlnovou délku 633 nm, jsou pouze orientační a rozdíly mezi nimi neodpovídají skutečným hodnotám, o kterých bude pojednáno v kap. 4.4. Řádově se hodnoty $n_{\text{a-SiC:H}}$ (obr. 21a) pohybují v rozmezí n_{Si} a n_{SiO_2} . Hodnoty $n_{\text{a-SiO:H}}$ (obr. 21b) se vyskytují v rozmezí n_{SiO_2} a prostředí, které je považováno za vakuum, a tudíž je v něm hodnota indexu lomu $n = 1$. Na obr. 22 je následně zobrazeno schéma použité pro modelování desetivrstvy (připravený vzorek A3983 v tab. 4).



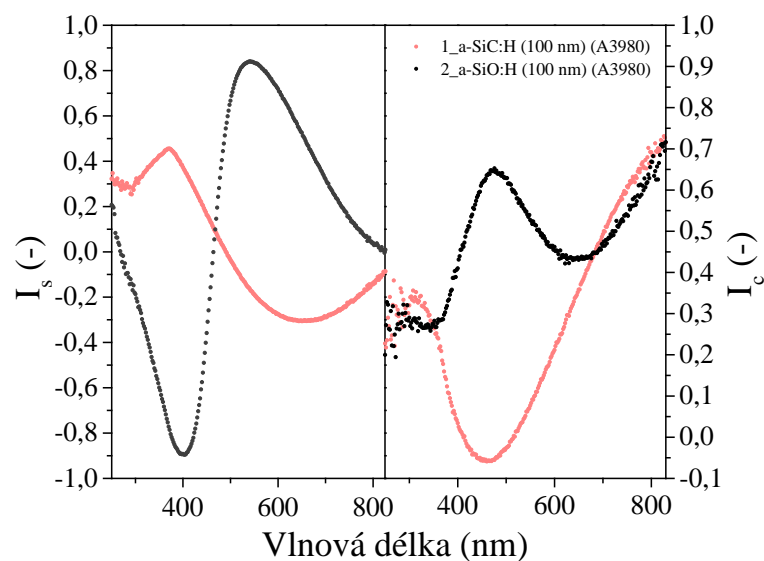
Obr. 21: Schematické znázornění připravených single vrstev a průběh indexu lomu v závislosti na tloušťce vzorku (osa z)



Obr. 22: Schematické znázornění připravené desetivrstvy a průběh indexu lomu v závislosti na tloušťce vzorku (osa z)

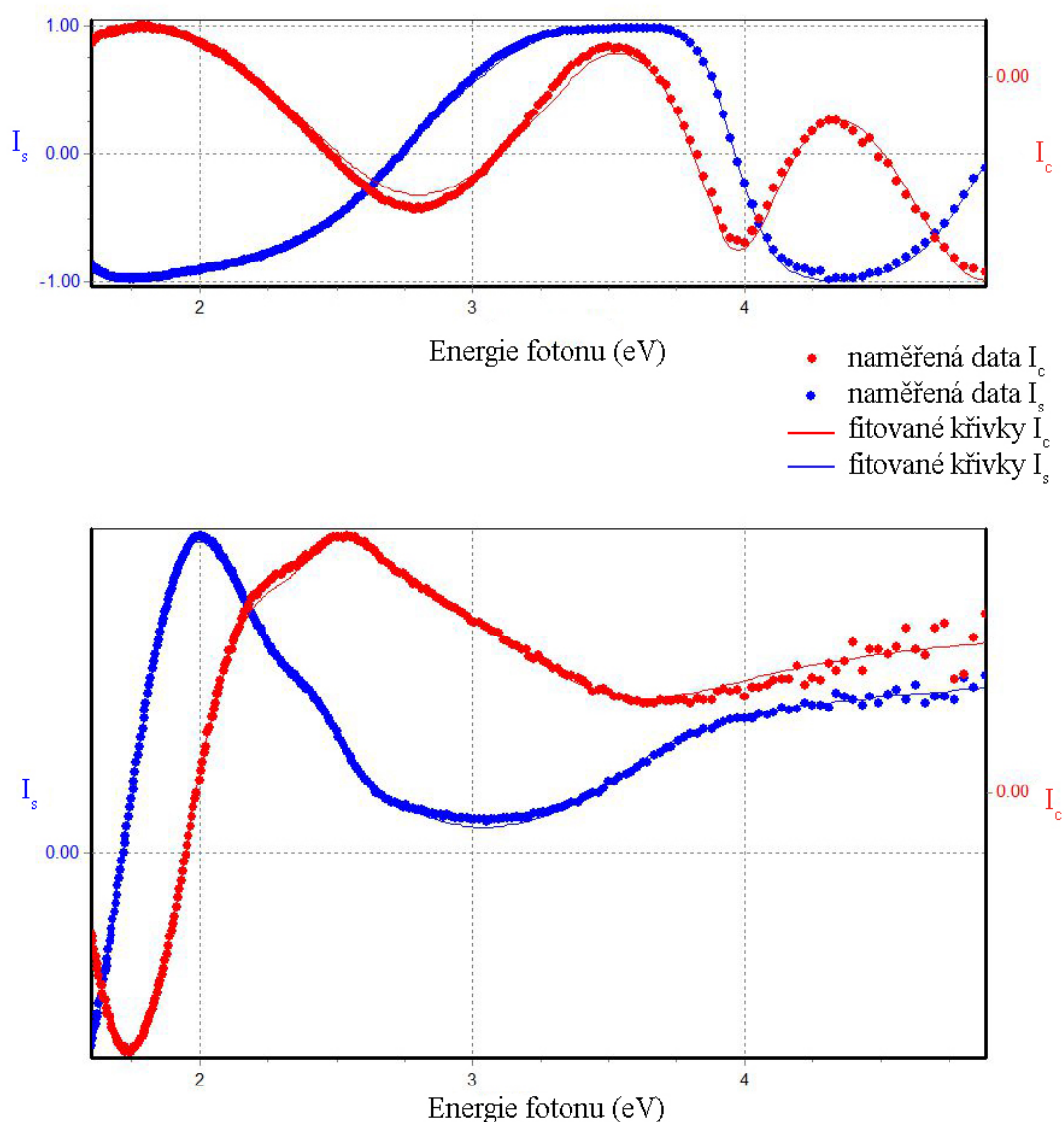
Software DeltaPsi2 poskytuje možnost definovat rozhraní mezi dvěma různými vrstvami jako gradient obou sousedních vrstev, kde dochází ke změně optických vlastností, a to buď v závislosti lineární nebo exponenciální. Tyto mezivrstvy však mají zanedbatelnou tloušťku v porovnání se samotnými deponovanými vrstvami, což mělo za následek nepřesnosti ve fitování, proto byly pro všechna měření jednotlivé vrstvy v modelu považovány za homogenní, tedy že jejich složení se napříč celou vrstvou neměnilo a zároveň bylo mezi vrstvami vytvořeno ostré rozhraní [39][40].

Příklad naměřených dat elipsometrických parametrů I_s a I_c pro dvojvrstvu skládající se z první vrstvy připravené ze směsi TVS/Ar a druhé ze směsi TVS/O₂ je zobrazen na obr. 23.



Obr. 23: Příklad naměřených hodnot I_s a I_c v závislosti na vlnové délce pro 100nm karbidovou a oxidovou vrstvu dvojvrstvy.

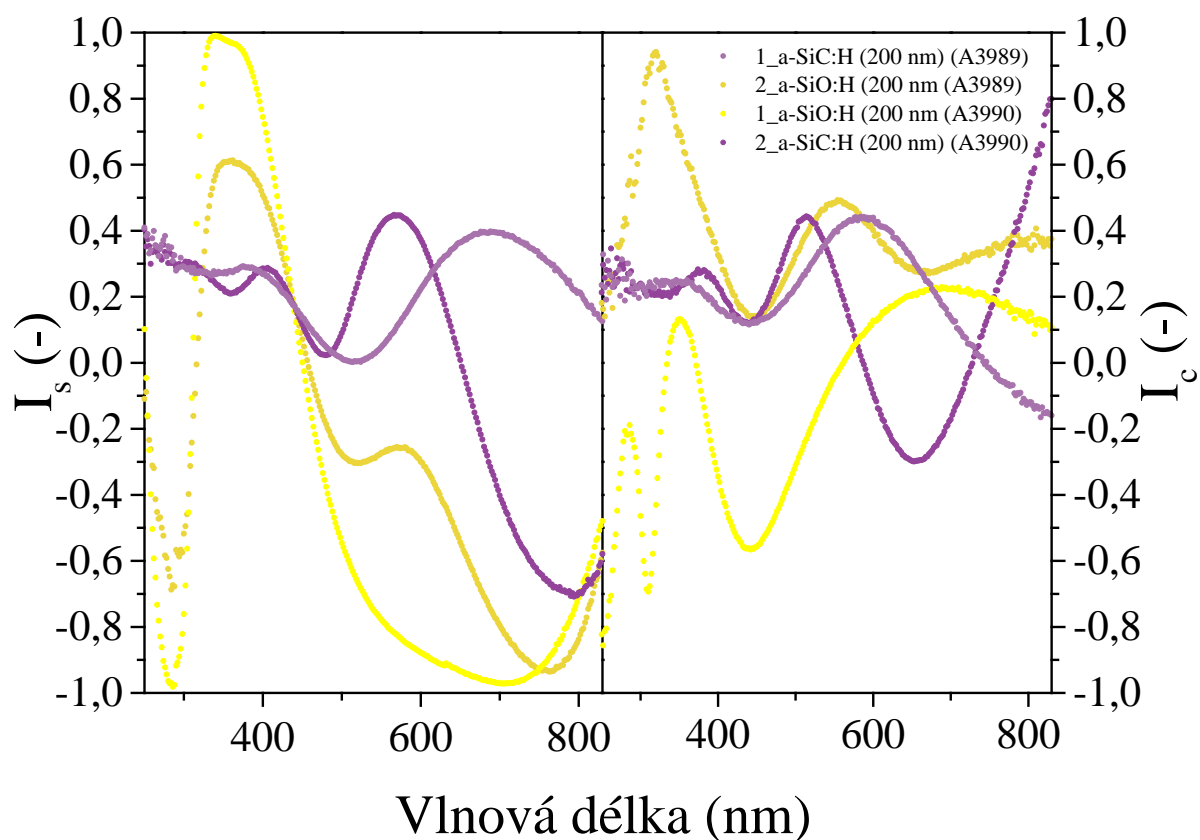
Po vytvoření vhodného modelu jsou simulovaná data porovnána s naměřenými hodnotami I_s a I_c . k tomu je využita metoda nejmenších čtverců odchylky χ^2 . Příklady výsledků tohoto fitování (plná čára) jsou zachyceny na obr. 24. Naměřená data se ukazují jako jednotlivé body, ke kterým je fitována simulovaná spojitá funkce. Simulovaná data poměrně dobře odpovídají experimentálním hodnotám, o čemž svědčí odchylka χ^2 v rozmezí hodnot 1,1–6,1. Fitování bylo úspěšně proveditelné pro všechny vybrané tloušťky a jak je vidno z obr. 24b, problémy se nevyskytly ani při fitování vícevrstevnatých systémů.



Obr. 24: Fitování křivek parametrů intenzit I_s a I_c v závislosti na energii fotonu na naměřené hodnoty spektroskopické elipsometrie pro vzorky (a) A3987 – 200 nm a-SiO:H a (b) A3989_9 – 100 nm a-SiC:H

Na obr. 25 jsou vyobrazeny křivky intenzit dvojvrstev vzorků, jejichž celková tloušťka je 400 nm a skládají se z oxidové a karbidové vrstvy o tloušťkách 200 nm. Pro vzorek A3989

byla první vrstva karbidová a druhá oxidová, zatímco pro vzorek A3990 bylo složení vrstev převrácené, tedy první vrstva byla připravena pomocí směsi plynů TVS + O₂, zatímco druhá byla připravena ve směsi TVS + Ar.



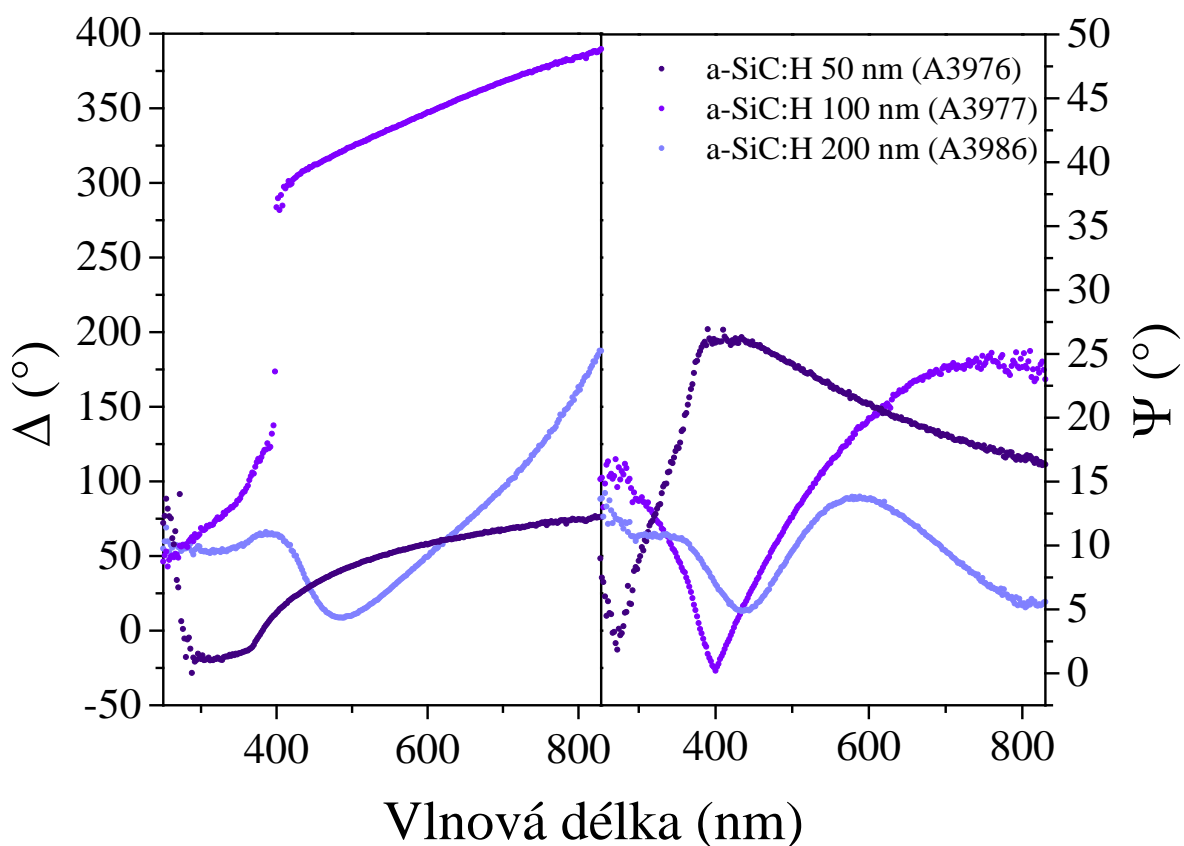
Obr. 25: Naměřené křivky intenzit v závislosti na vlnové délce pro vzorky dvojvrstev, z nichž jedna má složení 1. vrstva a-SiC:H, 2. vrstva a-SiO:H a druhá má složení obrácené (1. vrstva a-SiO:H, 2. vrstva a-SiC:H)

Mezi vrstvami ze stejného materiálu jsou viditelné patrné rozdíly, zejména pro vrstvu 2_a-SiO:H je křivka I_c hodnotově posunuta k nižším hodnotám, jelikož spektrum pro vrstvu 1_a-SiO:H odpovídá homogennímu materiálu, zatímco u struktury, kde je oxidová vrstva až druhá v pořadí, spektrum odpovídá heterogenní struktuře. U karbidových vrstev (fialová a tmavě růžová křivka) je patrné, že v UV oblasti mají křivky tlumený průběh, což je způsobeno tím, že v oblasti UV karbidové vrstvy absorbují nejvíce světla a intenzita světla odraženého je snížena. O tomto jevu je dále pojednáno v dalších kapitolách (kap. 4.4). Dokázání dobré opakovatelnosti metody PECVD pomocí porovnání intenzitních parametrů I_s a I_c není dostačující a je třeba porovnat samotné optické parametry vrstvy n a k (kap. 4.4).

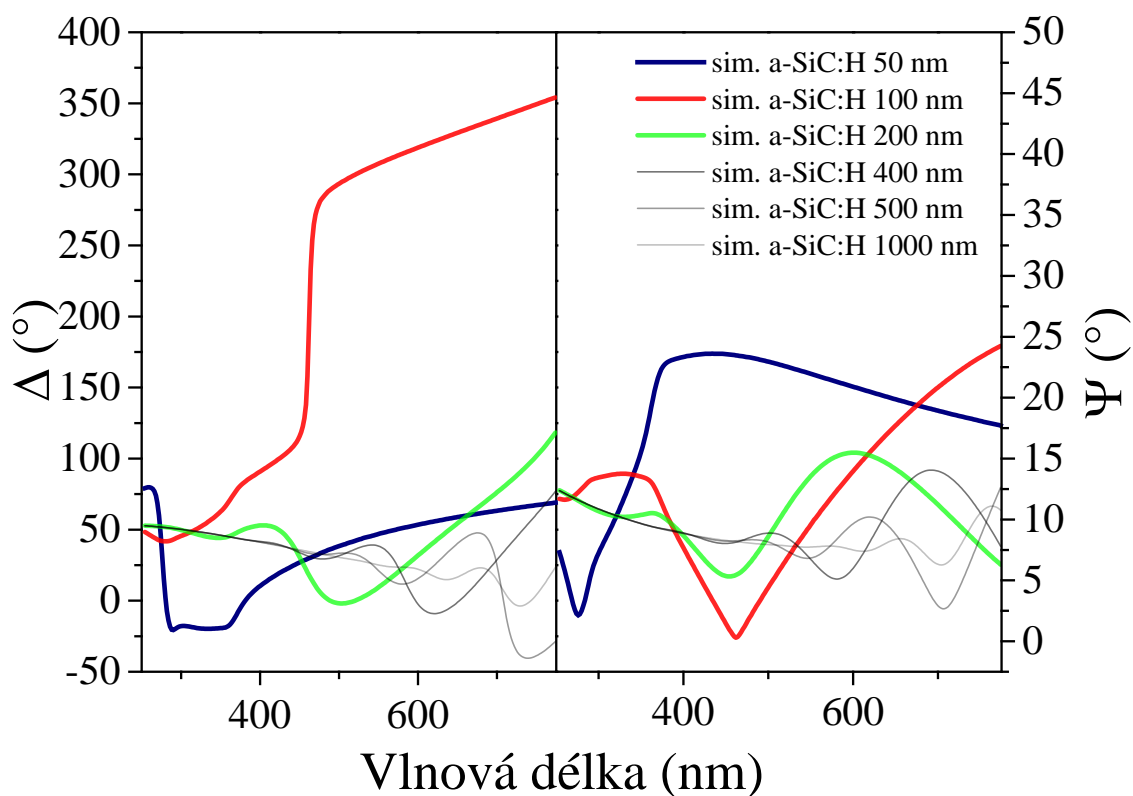
4.3 Porovnání exp. dat elipsometrických úhlů s naměřenými hodnotami

Program DeltaPsi2 umožňuje přímo naměřené křivky intenzit převést pomocí vztahů uvedených v rov. (18) a (19) do hodnot elipsometrických úhlů Δ a Ψ . Program rovněž umožňuje po sestavení modelu simulovat průběhy těchto úhlů v závislosti na vlnové délce s rostoucí tloušťkou vzorku. Touto metodou byla provedena simulace obou typů materiálů jako

predikce elipsometrických úhlů pro tloušťky 50; 100; 200; 400; 500 a 1000 nm (obr. 27 a obr. 29). Tyto simulace byly poté porovnány s naměřenými daty převedených do závislosti elipsometrických úhlů na vlnové délce. Spolehlivě takto však jde simulovat pouze jeden typ materiálů v danou chvíli, tudíž byly porovnány pouze jednovrstvy obou materiálů, tedy pro karbidové vrstvy vzorky A3976, A3977 a A3986 (50, 100 a 200 nm a-SiC:H) a pro oxidové vrstvy vzorky A3975, A3979, A3986 (50, 100 a 200 nm a-SiO:H). Grafy závislostí elips. úhlů na vlnové délce materiálů jsou vyneseny na obr. 26 pro vrstvy karbidové a obr. 28 pro vrstvy oxidové.



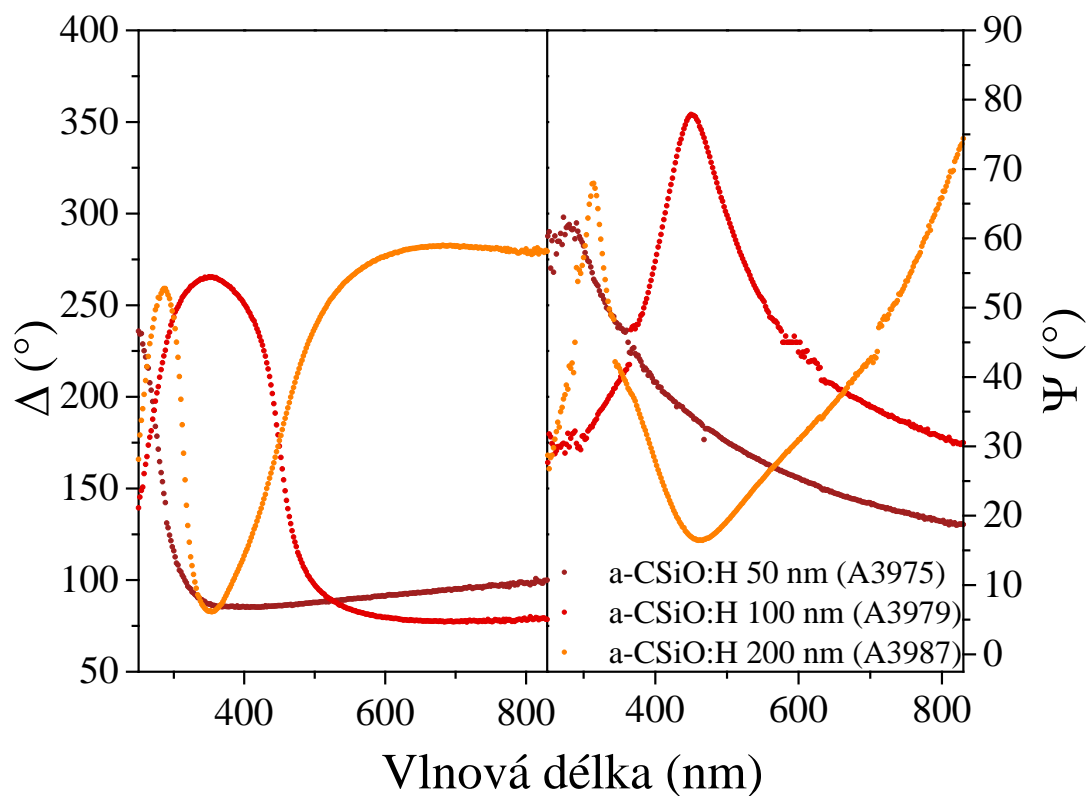
Obr. 26: Naměřené závislosti elips. úhlů Δ a Ψ na vlnové délce pro jednovrstvy a-SiC:H



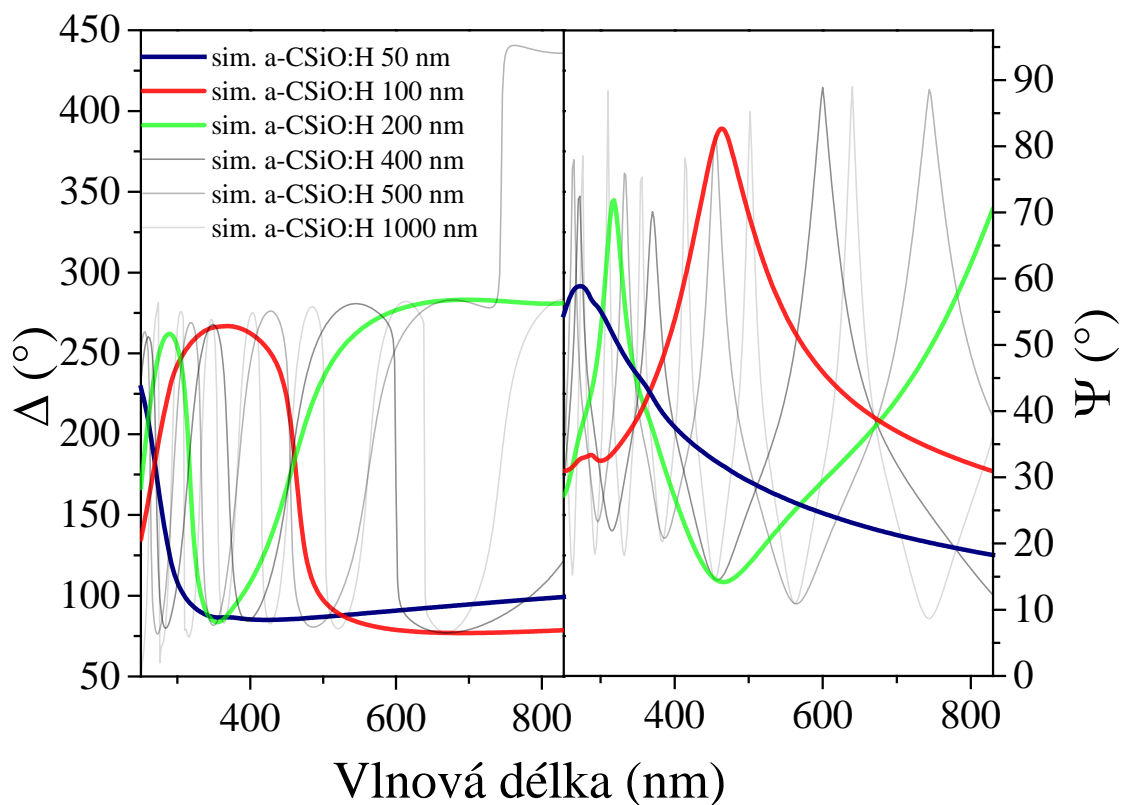
Obr. 27: Simulace závislosti elips. úhlů Δ a Ψ na vlnové délce pro jednovrstvy a-SiC:H

Při porovnání křivek naměřených obr. 26 a křivek simulovaných obr. 27 nebyla zjištěna žádná větší nepřesnost, pro vzorky o tloušťkách 50 a 200 nm byly křivky takřka totožné. Pouze u tloušťky 100 nm došlo od vlnové délky 400 nm k posunu Δ k vyšším hodnotám. Průběh celé křivky naměřených dat je posunutý, zatímco u simulace došlo k vysokému vzrůstu úhlu Δ v rozmezí vlnových délek 460–464 nm, u dat naměřených došlo k tomuto vzrůstu už v rozmezí $\lambda = 398\text{--}402\text{ nm}$. To bylo zapříčiněno tím, že u této deponované vrstvy byla její skutečná tloušťka (83,8 nm) řádově více odlišná od předpokládané hodnoty (100 nm), než jaké byly rozdíly u ostatních vrstev.

Rovněž i průběh Ψ je u této vrstvy odlišný. Zatímco simulovaná data ukazují, že při vlnové délce 462 nm dosahuje Ψ hodnoty $0,302^\circ$, tedy že světlo odražené od vrstvy je téměř lineárně polarizované, pro data naměřená došlo k posunu křivky a k téměř lineární polarizaci došlo při $\lambda = 400\text{ nm}$. Tvarově si však křivky obou elips. úhlů odpovídají.



Obr. 28: Naměřené závislosti elips. úhlů Δ a Ψ na vlnové délce pro jednovrstvy a-SiO:H



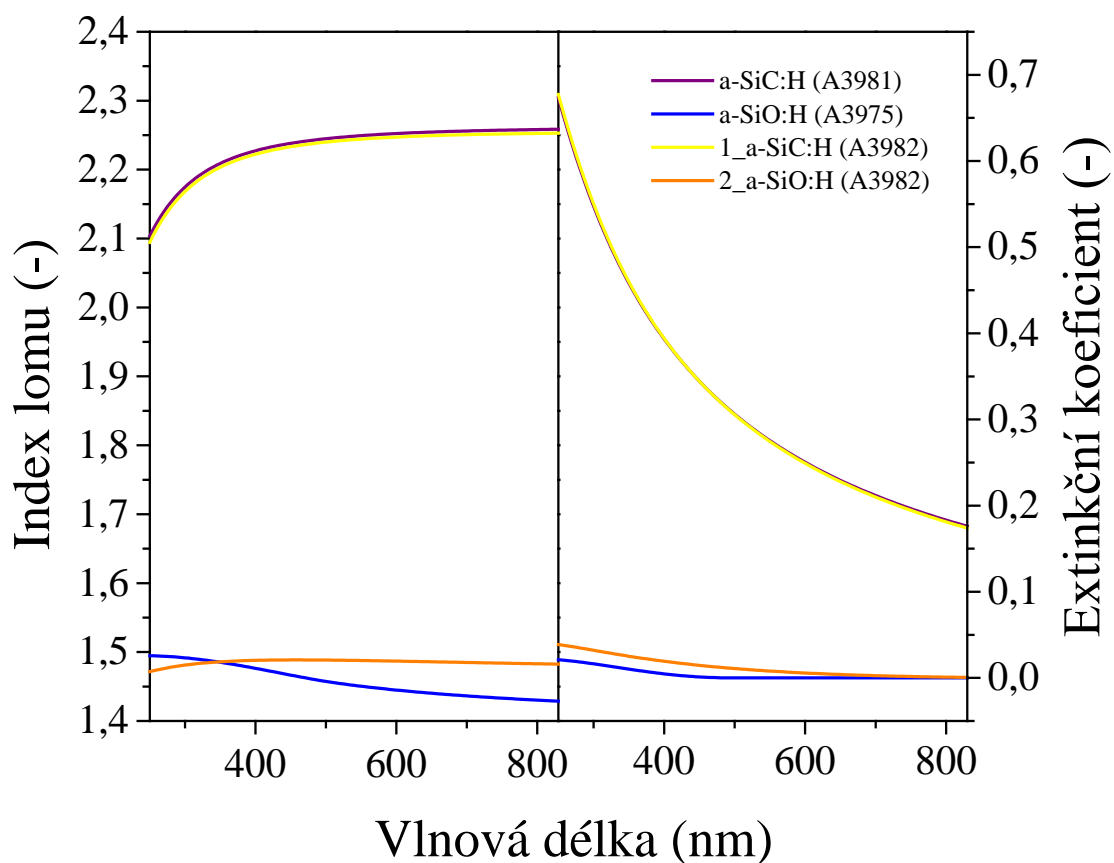
Obr. 29: Simulace závislosti elips. úhlů Δ a Ψ na vlnové délce pro jednovrstvy a-SiO:H

Korelací simulovaných dat závislosti elipsometrických úhlů Δ a Ψ na λ pro oxidové vrstvy (obr. 29) s daty naměřenými (obr. 28) lze usoudit, že křivky si vzájemně dobře odpovídají pro všechny deponované tloušťky, tedy pro 50, 100 i 200 nm. U těchto dat simulovaných může být pozorován trend, že s rostoucí tloušťkou vrstvy značně roste složitost vlny pro vlnové délky 250–830 nm. Zatímco u 50 nm a 100 nm tloušťky má křivka pouze jedno maximum pro Δ i Ψ , u simulované tloušťky 1 μm je maximum hned 6 pro Ψ a 7 pro Δ .

4.4 Optické vlastnosti deponovaných nanovrstev

V této kapitole jsou stanoveny optické vlastnosti deponovaných vzorků. Těmi jsou disperzní křivky indexu lomu n a extinkčního koeficientu k . Oproti předchozím zkoumaným veličinám by tyto vlastnosti neměly být nijak ovlivněny tloušťkou materiálu [34].

Hlavním záměrem této kapitoly je dokázat reprodukovatelnost přípravy deponovaných vrstev pomocí metody PECVD pro různé tloušťky, počty vrstev a jejich pořadí vůči substrátu.

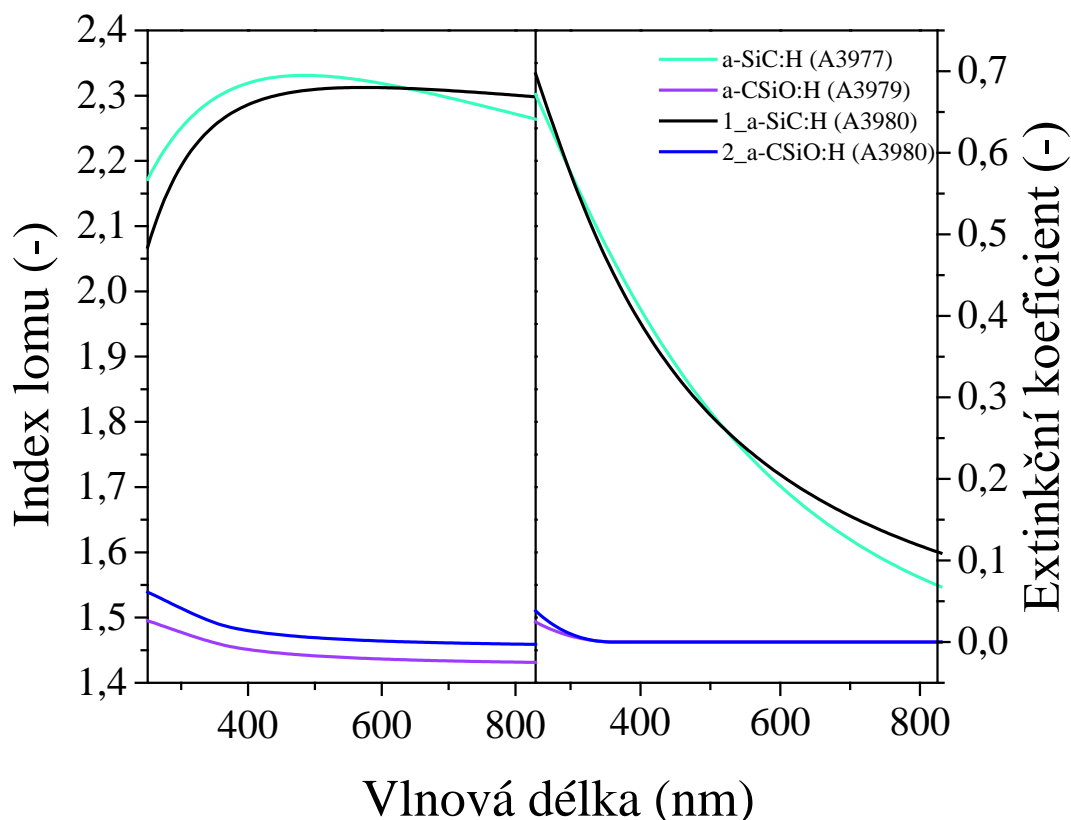


Obr. 30: Srovnání disperzních křivek indexu lomu a extinkčního koeficientu pro deponované vzorky jednovrstev a dvojevrstev o tloušťce jednotlivých vrstev 50 nm

Na obr. 30 je zobrazena závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce v rozmezí 250–830 nm vrstev o tloušťce 50 nm. Jsou vyobrazeny jednovrstvy karbidová (fialová čára) a oxidová (modrá čára) a dvojevrstva s první vrstvou a-SiC:H (žlutá čára) a následující a-SiO:H (oranžová čára). Pro obě karbidové vrstvy, tedy pro jednovrstvu i první vrstvu dvojevrstvy lze sledovat dva trendy, index lomu n roste s rostoucí vlnovou délkou a extinkční koeficient k s rostoucí λ klesá. Tento trend nám v případě k ukazuje, že materiál

a-SiC:H absorbuje nejvíce světla v UV oblasti a jeho schopnost záření absorbovat klesá v celém oboru viditelného spektra světla.

Jednotlivé materiály od sebe lze dobře odlišit, ať již rozdílnými rozsahy hodnot n nebo celkového průběhu křivky v případě k . Materiály a-SiO:H vykazují velmi malé hodnoty extinkčního koeficientu, což znamená, že jejich schopnost absorbovat elektromagnetické záření je mizivá. Rozdíly mezi jednotlivými disperzními křivkami indexu lomu u oxidových vrstev jsou nejvíce patrné u této tloušťky vrstev. Ukázalo se, že tato tloušťka je hraniční pro aparaturu A3 pro depozici dobře definovaných vrstev.

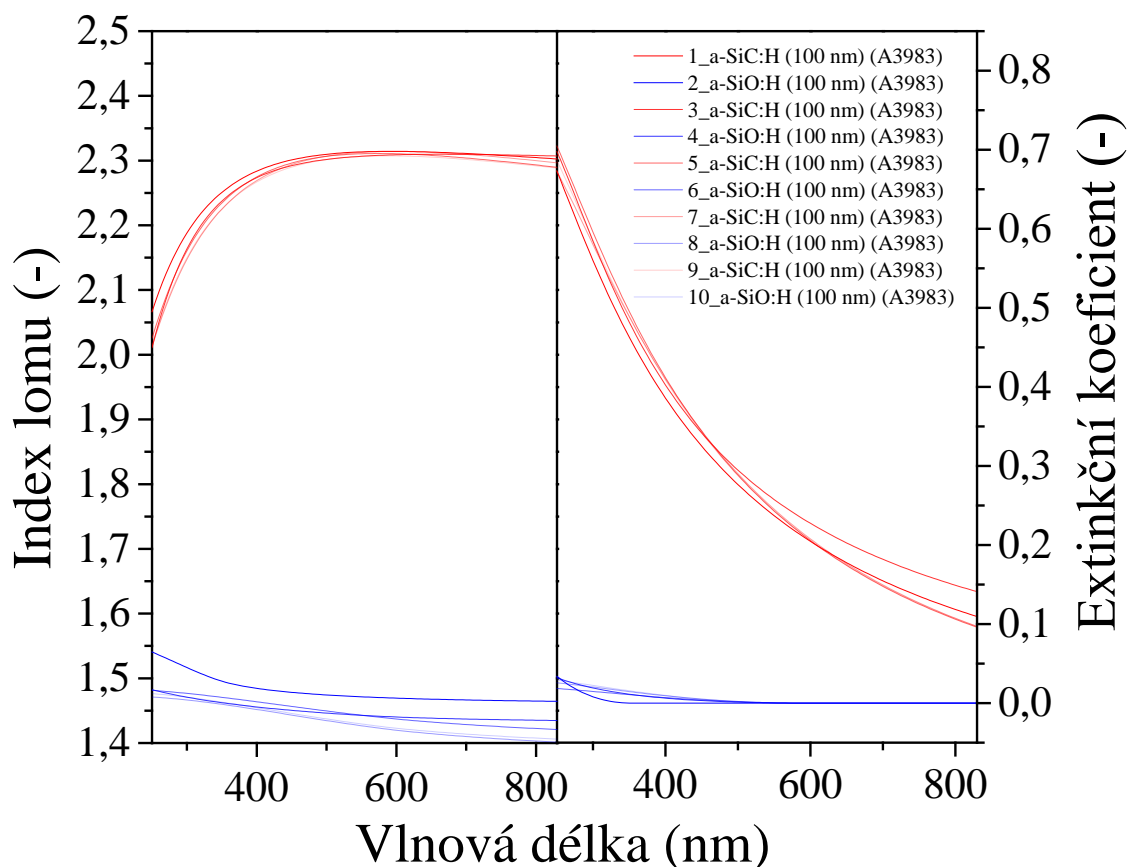


Obr. 31: Srovnání disperzních křivek indexu lomu a extinkčního koeficientu pro deponované vzorky jednovrstev a dvojevstev o tloušťce jednotlivých vrstev 100 nm

Podobně jako 50 nm vrstev i u další série vzorků (obr. 31) jsou karbidové vrstvy dobře odlišitelné od oxidových. Disperzní křivky n a k pro 100 nm vrstvy a-SiC:H vykazují stejné trendy, které vykazovaly i vrstvy 50 nm a vzájemně jsou v dobré shodě. U křivek extinkčního koeficientu oxidových vrstev je vidět rozdíl oproti vrstvám 50 nm, a to takový, že od vlnové délky přibližně 300 nm je k nulový. To znamená, že od této vlnové délky nedochází k absorpci žádného elektromagnetického záření a materiál je tedy od této vlnové délky transparentní. Jelikož je k nulový v celém rozsahu viditelného spektra světla, lze vyvodit závěr, že tyto vrstvy jsou bezbarvé.

Oproti vrstvám o tloušťce 50 nm jsou disperzní křivky n pro oxidové vrstvy 100 nm velmi podobné. Odpovídá si celkový trend křivky i rozpětí hodnot indexu lomu po celé rozmezí měřené vlnové délky. Index lomu 100 nm karbidových vrstev vykazuje trend, kdy křivky

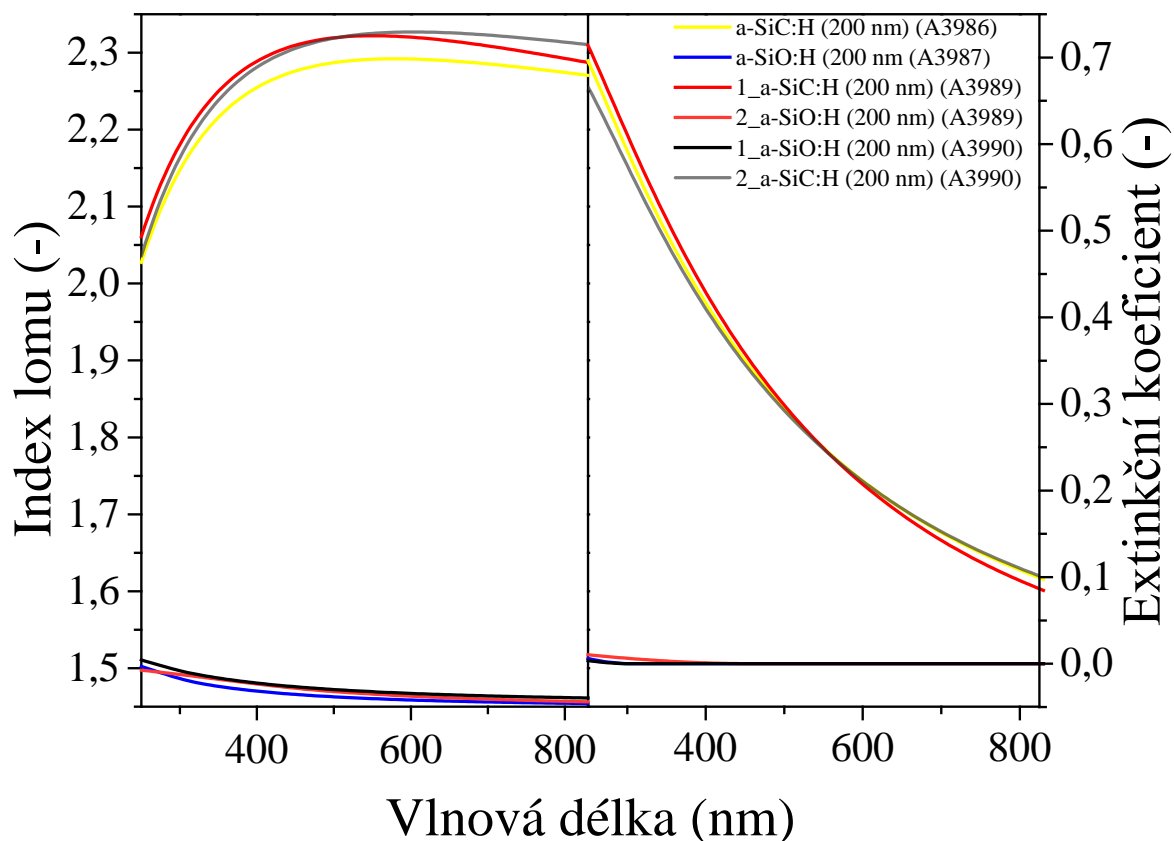
dosáhnou určitého maxima a poté mírně klesají, zatímco u vrstev o tloušťce 50 nm se tento trend nevyskytl a disperzní křivka rostla v celém průběhu.



Obr. 32: Disperzní křivky indexu lomu a extinkčního koeficientu pro deponovaný vzorek desetivrstvy o tloušťce jednotlivých vrstev 100 nm

Na obr. 32 je vynesena závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce pro desetivrstvu se střídající se vrstvou karbidu a oxidu, kde první vrstva byla a-SiC:H. Disperzní křivky n i k pro karbidové vrstvy vykazují stejné trendy jako vykazovaly křivky předchozích deponovaných vrstev. mezi karbidovými vrstvami nevznikají markantní rozdíly, odchylky mezi jednotlivými vrstvami jsou v mezích odchylky měření a vyhodnocení.

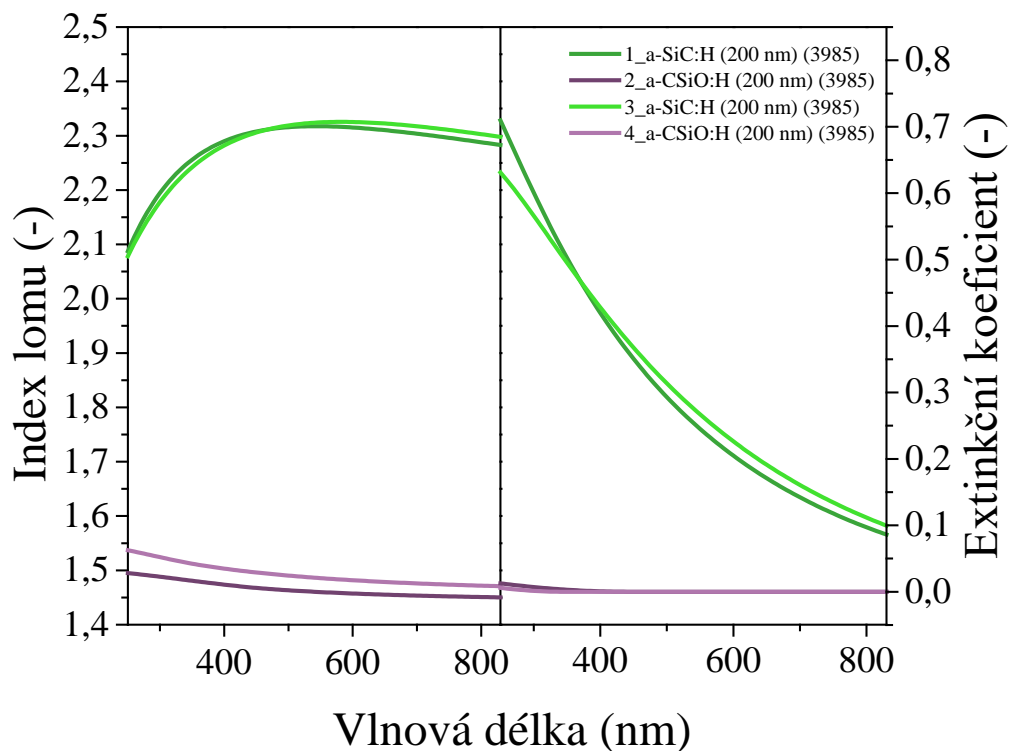
U vrstev oxidových dochází u vyšších vrstev k poklesu indexu lomu v průběhu celé disperzní křivky. Disperzní křivky extinkčního koeficientu mají u vyšších vrstev posunutou absorpční hranu k vyšším vlnovým délkám, a to přibližně o 150 nm oproti první vrstvě. Jelikož byly vrstvy analyzovány elipsometrií ihned po ukončení depozice, může být tvrzeno, že je patrné mírné ovlivnění vrstev nadeponovaných pod nejsvrchnější vrstvou. Každá karbidová vrstva pravděpodobně ovlivňuje vrstvu a-SiO:H nadeponovanou nad ní svou vysokou absorpcí v UV oblasti, která zkresluje absorpční hranu oxidových vrstev. V obou případech, tedy u n i k však může jistou roli hrát chyba měření a vyhodnocení a zejména u karbidových vrstev nelze potvrdit žádný trend podobně jako u vrstev oxidových.



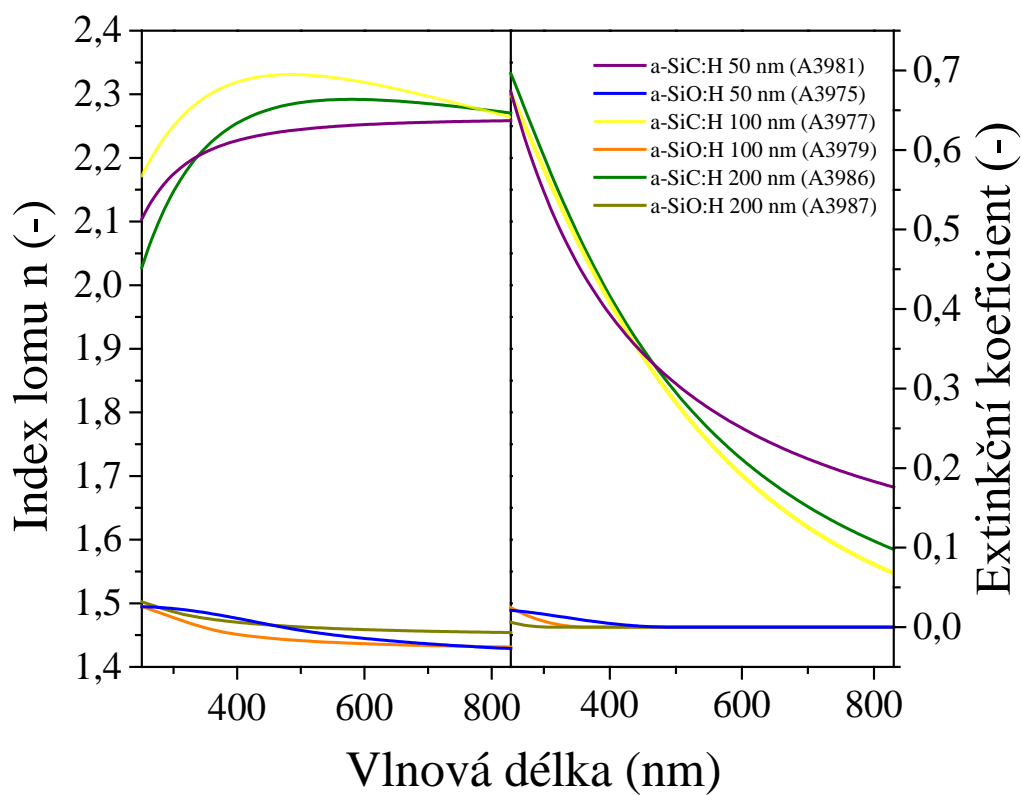
Obr. 33: Srovnání disperzních křivek indexu lomu a extinkčního koeficientu pro deponované vzorky jednovrstev a dvojevrstev o tloušťce jednotlivých vrstev 200 nm

Oproti předchozím tloušťkám je na obr. 33 kromě dvou jednovrstev (vzorky A3986 a A3987) a jedné dvojevrstvy s první vrstvou karbidovou a následnou oxidovou (A3989) zobrazen rovněž deponovaný vzorek s obráceným pořadím vrstev, tedy první vrstvou byla a-SiO:H a následovala a-SiC:H (A3990). Opět jsou pozorovatelné pouze minimální rozdíly mezi jednotlivými vrstvami, k viditelným odlišnostem dochází pouze u disperzních křivek indexu lomu pro karbidové vrstvy. Jelikož však byly depoziční podmínky u všech karbidových vrstev stejné, lze tuto odlišnost přiřadit chybě při analýze nebo při fitování dat. U vrstev s touto tloušťkou (kolem 200 nm) je očekáváno, že jsou nejlépe definované ze zkoumaných tlouštěk vrstev. Obr. 33 je tedy prokázána dobrá reprodukovatelnost metody PECVD pro přípravu vrstevnatých nanostruktur.

Podobné závěry mohou být vyvozeny i z obr. 34, který zobrazuje optické vlastnosti připravené čtyřvrstvy. Křivky extinkčního koeficientu vykazují žádný rozdíl v trendech nebo posunutí absorpčních hran. Podobně i křivky indexu lomu si odpovídají u karbidových vrstev. U a-SiO:H však nastává u křivek indexu lomu náznak opačného trendu, než jaký byl u desetivrstvy. Zde jsou hodnoty indexu lomu posunuty k vyšším hodnotám u vyšší vrstvy, zatímco u desetivrstvy tomu bylo naopak. Tento rozdíl však není dostatečně markantní, aby se z něj daly vyvodit důvěryhodné závěry.

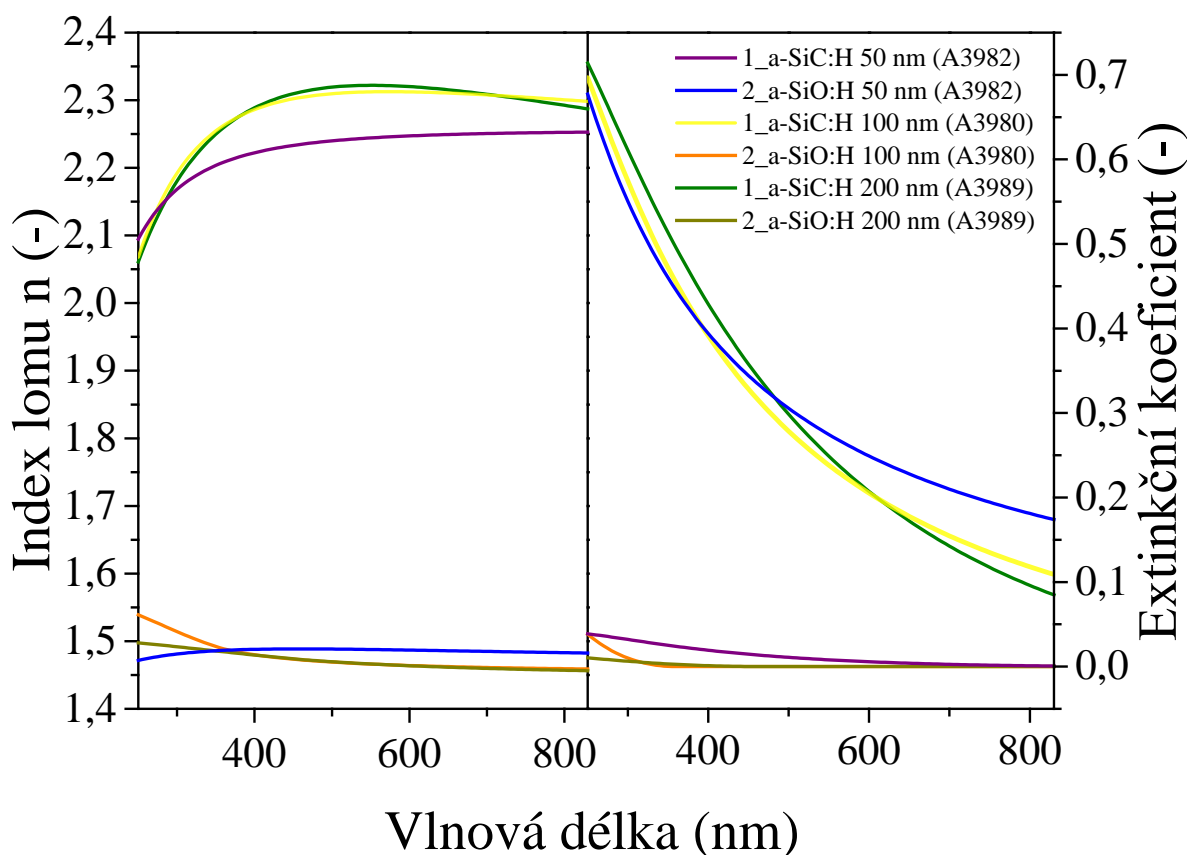


Obr. 34: Disperzní křivky indexu lomu a extinkčního koeficientu pro deponovaný vzorek čtyřvrstvy o tloušťce jednotlivých vrstev 200 nm



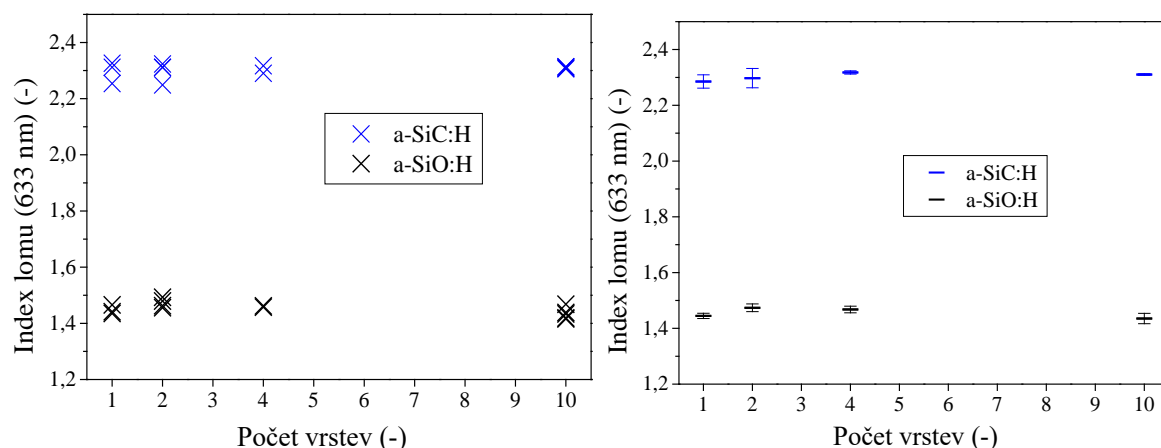
Obr. 35: Porovnání disperzních křivek indexu lomu a extinkčního koeficientu pro single vrstvy o tloušťkách 50, 100 a 200 nm

Na obr. 35 je znázorněno porovnání jednotlivých disperzních křivek pro deponované jednovrstvy o zkoumaných tloušťkách. Pro disperzní křivky indexu lomu jsou vidět rozdíly zejména v trendu, kdy křivka 50 nm vrstvy vykazovala rostoucí trend v celém rozsahu sledovaných vlnových délek, zatímco křivky pro 100 a 200 nm dosáhly v jednom místě maxima a poté mírně klesaly. Odlišnosti v rámci disperzních křivek n a k pro oxidové vrstvy spadají do odchylky způsobené měřením a fitováním dat. Trend křivek k pro argonové vrstvy odpovídá dříve popsaným průběhům, pouze u vrstvy o tloušťce 50 nm dochází k poklesu na hodnotu k vyšší než u ostatních křivek.



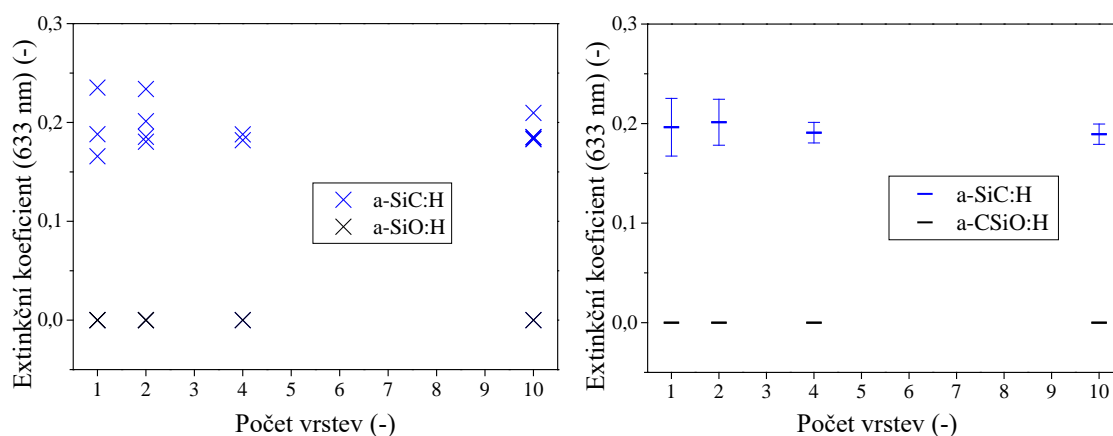
Obr. 36: Porovnání disperzních křivek indexu lomu a extinkčního koeficientu pro dvojvrstvy o tloušťkách 50, 100 a 200 nm

Z obr. 36 je lépe vidět rozdíly mezi vrstvami o tloušťce 50 nm a vrstvami zbylými. Zatímco disperzní křivky pro index lomu i extinkční koeficient pro oba typy materiálů se shodují pro tloušťky 100 a 200 nm, dvojvrstva o vrstvách s tloušťkou 50 nm se odlišuje v karbidové i oxidové vrstvě v trendech pro křivky indexu lomu, extinkčního koeficientu a také posunutím absorpční hrany u oxidových vrstev. Je tedy zřejmé, že vrstvy o tloušťce 50 nm nejsou dobře definovány a jejich optické vlastnosti neodpovídají vlastnostem očekávaným. Absorpční hrany pro 100 a 200 nm korespondují s předchozími výsledky.



Obr. 37: Graf závislosti indexu lomu na počtu vrstev pro vybranou vlnovou délku 633 nm

Obr. 37 vyobrazuje jednotlivé hodnoty indexu lomu pro vlnovou délku 633 nm v závislosti na počtu vrstev deponovaných ve vzorku. Tato vlnová délka byla vybrána, jelikož odpovídá vlnové délce helium – neonového laseru. Levá část obrázku znázorňuje hodnoty n všech vzorků, pravá část poté zobrazuje průměrnou hodnotu včetně úseček směrodatné odchylky. Odchylky pro index lomu byly největší u karbidových jedno- a dvojvrstev. Hodnoty indexu lomu pro oxidové vrstvy byly v celém rozsahu počtu vrstev ve vzorku v dobré shodě.



Obr. 38: Graf závislosti extinkčního koeficientu na počtu vrstev pro vybranou vlnovou délku 633 nm

Na obr. 38 je vynesena závislost extinkčního koeficientu na počtu vrstev pro $\lambda = 633$ nm. Levý graf zobrazuje konkrétní hodnoty pro vybranou vlnovou délku, v pravé části jsou tyto hodnoty zprůměrovány a dále jsou vyneseny chybové úsečky pro směrodatnou odchylku. k největším rozdílům docházelo u karbidových jednovrstev a dvojvrstev, zatímco vrstvy ve čtyř- a desetivrstvě měly dobrou shodu. Hodnoty extinkčního koeficientu u oxidových vrstev pro vlnovou délku 635 nm vykazovaly u všech vrstev nulovou hodnotu.

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala problematikou přípravy nanovrstev a vícevrstevnatých nanostruktur pomocí technologie PECVD a analýzou jejich optických vlastností pomocí spektroskopické elipsometrie. V aparatuře A3 byl přiváděn výboj plazmy do evakuované reakční komory mezi dvě elektrody, na které bylo přivedeno kapacitně vázané napětí v pulzním režimu.

V teoretické části byla vypracována literární rešerše zabývající se tenkými vrstvami, vakuem a plazmou. Tyto pojmy byly nejprve obecně definovány a dále byla zdůvodněna jejich důležitost pro technologii PECVD. Rovněž byly pojmenovány a popsány produkty vznikající při depozici v reakční komoře a také byl popsán proces tvorby těchto produktů. Pro reakční směs TVS + Ar byl uveden název vzniklého materiálu hydrogenovaná amorfnní slitina karbidu křemíku a pro směs prekurzoru a reakčního plynu TVS + O₂ byl materiál pojmenován jako hydrogenovaná amorfnní slitina oxidu křemíku a uhlíku. Nakonec byl popsán princip spektroskopické elipsometrie a možnosti využití této analytické metody pro stanovení optických vlastností tenkých vrstev.

V experimentální části byly popsány použité materiály, prekurzory a směsné plyny spolu s jednotlivými částmi aparatury A3, kterými jsou vysokovakuový systém, reakční komora s dvojicí elektrod, generátor napětí s přizpůsobovacím členem, load-lock, hmotnostní spektrometr a *in situ* spektroskopický elipsometr. Dále je popsán kompletní postup přípravy tenkých vrstev a vícevrstevnatých nanostruktur.

Byla připravena série jednoduchých vrstev deponovaných při stejném procesním tlaku a výkonu o různých tloušťkách. Podobně byly připraveny i série multivrstev s vrstvami o různém chemickém složení. To bylo zprostředkováno užitím různé směsi plynů. Zatímco pro směs TVS + Ar byly připraveny vrstvy vysoce zesíťovaného amorfnního karbidu křemíku, u směsi TVS + O₂ vznikaly sklovité vrstvy oxidu křemíku (O/Si = 1,7), což dokazuje prvkové složení provedené analýzou RBS/ERDA. Série obou typů materiálů byly zkoumány spektroskopickou elipsometrií tak, že byl nejdříve sestaven vhodný materiálový model sloužící pro fitování naměřených dat. Po sestavení nejvhodnějšího modelu, kterým byl model skládající se ze substrátu nekonečného z jedné strany, nad kterým se nacházela vrstva nativního oxidu, na kterou byly deponovány tenké vrstvy, byla měřená data fitována užitím Tauc-Lorentzovy parametrizace. Tloušťka nativního oxidu se pohybovala v rozmezí 1–2 nm. Po vyhodnocení správnosti fitování byla naměřená data elipsometrických úhlů jednovrstev porovnána se simulovanými elipsometrickými úhly pro různé tloušťky a-SiC:H a a-SiO:H. Bylo zjištěno, že pokud je dodržena požadovaná tloušťka vrstvy, naměřené průběhy závislosti elipsometrických úhlů Δ a Ψ na vlnové délce 250–830 nm odpovídají simulovanému průběhu těchto úhlů. Zvolený optický model a parametrizace tedy vyhovovaly pro připravené jednovrstvy a vícevrstevnaté nanostrukтуры.

Materiály připravené ze směsi TVS + Ar vykazovaly hodnoty indexu lomu vyšší (2,0–2,35), než materiály připravené ze směsi TVS + O₂ (1,4–1,55). Karbidové vrstvy vykazovaly vysokou schopnost absorbovat elektromagnetické záření v UV oblasti sledovaného spektra světla (hodnoty 0,7–0,4 pro vlnovou délku 250–380 nm). Vrstvy oxidové vykazovaly nulovou hodnotu extinkčního koeficientu v celém rozsahu viditelné složky světla, tudíž byly transparentní. Optické vlastnosti obou zvolených materiálů byly dostatečně odlišné

a ve vícevrstevnatých strukturách se podařilo úspěšně tyto vrstvy od sebe odlišit. Pro různá pořadí vrstev byly dokázány minimální rozdíly mezi disperzními křivkami n a k pro oba typy materiálů. Vyhodnocením optických parametrů indexu lomu n a extinkčního koeficientu k byla prokázána dobrá reprodukovatelnost přípravy nanovrstev a vrstevnatých nanostruktur. Spektroskopická elipsometrie se ukázala být vhodným nástrojem analýzy optických vlastností vrstevnatých nanostruktur a rozlišení jednotlivých vrstev v rámci multivrstvy.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ECKERTOVÁ, Ludmila. *Fyzika tenkých vrstev*. Praha: SNTL, 1973, 245 s. (brož.)
- [2] OHRING, Milton. *The Materials Science of Thin Films*. San Diego: Academic Press, 1991, 704 s. ISBN 0-12-524990-X.
- [3] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996, 265 s. ISBN 1-56676-337-1.
- [4] O'HANLON, John F. *a user's guide to vacuum technology*. 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003, 516 s. ISBN 0-471-27052-0.
- [5] P.A., Redhead,. The ultimate vacuum. *Vacuum* [online]. Elsevier, 1999, **53**(1), 137-149 [cit. 2018-12-10]. DOI: 10.1016/S0042-207X(98)00349-2. ISSN 0042-207X
- [6] HARRIS, Nigel S. *Modern vacuum practice*. 3rd ed. S.l.]: Nigel S. Harris, 2005, 457 s.
- [7] HOFFMAN, Dorothy M, Bawa SINGH a John H THOMAS. *Handbook of vacuum science and technology*. San Diego: Academic Press, 1998, 835 s. ISBN 0-12-352065-7.
- [8] CHEN, Francis. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. 3. Switzerland: Springer International Publishing, 2015. ISBN 9783319223094.
- [9] KILPUA, Emilia a Hannu KOSKINEN. *Introduction to Plasma Physics*. 1. Helsinki: LINES, 2017. ISBN 978-951-745-228-1.
- [10] HIPPLER, R., S. PFAU, M. SCHMIDT a K. H. SCHOENBACH. *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications*. Berlin: Wiley-VCH, 2001, 523 s. ISBN 35-272-8887-2.
- [11] YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, Inc., 1985, 433 s. ISBN 01-276-8760-2.
- [12] SEGUI, Y. Plasma Processing of Polymers. In: D'AGOSTINO, Riccardo. *Plasma Processing of Polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997, s. 305-319. ISBN 0-7923-4859-1.
- [13] SEGUI, Yvan. Plasma deposition from organosilicon monomers. In: D' AGOSTINO, R. (ed.) *Plasma processing of polymers*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997, s. 305-319. ISBN 0-7923-4859-1.
- [14] MUKHERJEE, S.P. a P.E. EVANS The deposition of thin films by the decomposition of tetra-ethoxy silane in a radio frequency glow discharge. *Thin Solid Films* [online]. 1972, **14**(1), 105-118 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1016/0040-6090(72)90373-2. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609072903732>
- [15] INAGAKI, N., S. KONDO a T. MURAKAMI Preparation of siloxane-like films by glow discharge polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1984, **29**(11), 3595-3605 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1002/app.1984.070291133. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1984.070291133>
- [16] RAU, Christiane a Wilhelm KULISCH. Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers. *Thin Solid Films* [online]. 1994, **249**(1), 28-37 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1016/0040-6090(94)90081-7. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609094900817>
- [17] NGUYEN, V. Plasma Organosilicon Polymers. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1985, **132**(8), 1925- [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1149/1.2114255. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2114255>
- [18] HEO, Jaeyeong, Hyeong Joon KIM, JeongHoon HAN a Jong-Won SHON. The structures of low dielectric constant SiOC thin films prepared by direct and remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* [online]. 2007, **515**(12): 5035-5039 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.10.0ř5. ISSN 00406080. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609006012077>.

- [19] INAGAKI, N., S. KONDO, M. HIRATA a H. URUSHIBATA Plasma polymerization of organosilicon compounds. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1985, **30**(8), 3385-3395 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1002/app.1985.070300821. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1985.070300821>
- [20] BATOCKI, R. G. S., R. P. MOTA, R. Y. HONDA a D. C. R. SANTOS. Amorphous silicon carbonitride films modified by plasma immersion ion implantation. *Vacuum* [online]. 2014, **107**: 174-177 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1016/j.vacuum.2014.01.001. ISSN 0042207X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X14000025>.
- [21] KAGEYAMA, Junichi, Kenji KINTAKA a Junji NISHII. Transmission loss characteristics of silicon nitride waveguides fabricated by liquid source plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* [online]. 2007, **515**(7-8): 3816-3819 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.10.008. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609006011035>.
- [22] CECH, Vladimír, Jan STUDYNKA, Filip JANOS a Vratislav PERINA. Influence of Oxygen on the Chemical Structure of Plasma Polymer Films Deposited from a Mixture of Tetravinylsilane and Oxygen Gas. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2007, **4**(1): 776-780 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1002/ppap.20073103. ISSN 1612-8850. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.20073103>.
- [23] LIEBERMAN, Michael a Allan J LICHTENBERG. *Principles of plasma discharges and materials processing*. 2nd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005, 757 s. ISBN 0-471-72001-1.
- [24] ROXLO, C. B. a B. ABELES. Electroabsorption measurements of interfaces in a-Si:H/a-SiO_x:H and a-Si:H/a-SiN_x:H multilayer films. *Physical Review B*. 1986, **34**(4), 2522-2531. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.2522. ISSN 0163-1829. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.2522>
- [25] HOUDKOVA, Jana, Martin BRANECKY, Tomas PLICHTA, Petr JIRICEK, Josef ZEMEK a Vladimír CECH. Chemical depth profile of layered a-CSiO: H nanocomposites. *Applied Surface Science*. 2018, **456**, 941-950. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.06.227. ISSN 01694332. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433218317938>
- [26] CECH, V., B. CECHALOVA, R. TRIVEDI a J. STUDYNKA. Single layer and multilayered films of plasma polymers analyzed by nanoindentation and spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*. 2009, **517**(21), 6034-6037. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.05.025. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609009009663>
- [27] TOMPKINS, Harland G. a Eugene a IRENE. *Handbook of ellipsometry*. Norwich: Heidelberg: William Andrew ; Springer, 2005, xvi, 870 s. : il., grafy. ISBN 0-8155-1499-9.
- [28] FUJIWARA, Hiroyuki. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. Chichester: John Wiley, 2007, xviii, 369 s. : il. ISBN 978-0-470-01608-4.
- [29] D.E. Aspnes, A. A. Studna, High precision scanning ellipsometer, *Appl. Opt.*, (1975) 220-228.
- [30] Jellison Jr., G. E.: Ellipsometry, in Lindon, J. C., Holmes, J. L., Tranter, G. E.: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. New York: Academic Press, Ltd., 2000. ps 402 – 411, tot. p. 2581. ISBN 0-12-226680-3.
- [31] HOFEREK, L. *Příprava vrstevnatých struktur technologií PE CVD*. Brno, 2008. 66 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu chemie materiálů. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

- [32] BUBERT, H a H JENETT. *Surface and thin film analysis: principles, instrumentation, applications*. 1. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, 336 s. ISBN 3-527-30458-4.
- [33] FERLAUTO, A.s., G.m. FERREIRA, J.m. PEARCE, C.r. WRONSKI, R.w. COLLINS, X. DENG a G. GANGULY. Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors and its applications for thin film solar cells. *Thin Solid Films* [online]. Elsevier B.V, 2004, **455**, 388-392 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.11.234. ISSN 0040-6090. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.234>
- [34] KONTAROVA, S., V. PERINA a V. CECH. Plasma polymer multilayers of organosilicones and their optical properties controlled by RF power. *Surface and Coatings Technology* [online]. Elsevier B.V, 2011, **205**(2), S451-S454 [cit. 2019-04-26]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.01.064. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.064>
- [35] CECHALOVA, Bozena, Martin BRANECKY, Petr K LAPETEK a Vladimir CECH. Optical Properties of Oxidized Plasma-Polymerized Organosilicones and Their Correlation with Mechanical and Chemical Parameters. *Materials* [online]. MDPI, 2019, **12**(3), 539 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.3390/ma12030539. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30759719>
- [36] GUJRATHI, S.c., D. POITRAS, J.e. KLEMBERG-SAPIEHA a L. MARTINU. ERD-TOF characterization of silicon-compound multilayer and graded-index optical coatings. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* [online]. Elsevier B.V, 1996, **118**(1), 560-565 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/0168-583X(95)01117-X. ISSN 0168-583X. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)01117-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)01117-X)
- [37] GOLDSTON, Robert J a Paul H RUTHERFORD. *Introduction to plasma physics*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1997, 491 s. ISBN 0-7503-0183-X
- [38] GOGHERO, D., A. GOULLET a J.p. LANDESMAN. Structural and electrical properties of SiO₂ films deposited on Si substrates from tetraethoxysilane/oxygen plasmas. *Solid State Electronics* [online]. Elsevier, 2005, **49**(3), 369-376 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.sse.2004.11.012. ISSN 0038-1101. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2004.11.012>
- [39] HOFEREK, L., J. MISTRIK, R. TRIVEDI, K.s. CHEN, V. PERINA a V. CECH. Multilayer and functionally gradient films of plasma polymers intended as compatible interlayers for hybrid materials. *Surface & Coatings Technology* [online]. Elsevier B.V, 2014, **254**, 49-53 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.059. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.059>
- [40] CECH, V., B. CECHALOVA, R. TRIVEDI a J. STUDYNKA. Single layer and multilayered films of plasma polymers analyzed by nanoindentation and spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films* [online]. Elsevier B.V, 2009, **517**(21), 6034-6037 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.05.025. ISSN 0040-6090. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.025>

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PECVD.....	plasma enhanced chemical vapour deposition – plazmochemická depozice z plynné fáze
$\varphi(r)$	rozložení elektrostatického potenciálu
q	velikost nepohyblivého náboje
ϵ_0	permitivita vakua
λ_D	Debyeova délka
T_e	teplota elektronů
n_q	hustota náboje
L	rozměr systému
ω	kruhová frekvence
τ	střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy
T_e	teplota elektronů
T_i	teplota iontů
T_n	teplota neutrálních částic
HMDSO	hexamethyldisiloxan
HMDSN	hexamethyldisilazan
TEOS	triethoxysilan
a-SiC:H.....	hydrogenovaná amorfní slitina uhlíku a křemíku (hydrogenovaný amorfní karbid křemíku)
a-SiO:H.....	hydrogenovaná amorfní slitina křemíku a kyslíku (hydrogenovaný amorfní oxid křemíku)
RF	radiofrequency – zdroj střídavého proudu o radiové frekvenci
μW	zdroj střídavého proudu o mikrovlnné frekvenci
ICP.....	inductively coupled plasma – indukčně vázané plazma
DVTMDSO	divinyltetramethyldisiloxan
TMOS.....	methyltrimethoxysilan
OMCATS	oktamethylcyklotetrasiloxan
BTMSM	bis(trimethylsilyl)methan
HMDS	hexamethyldisilan
TMS.....	tetramethylsilan
HMDSN	hexamethyldisilazan
TDMAS	tetrakis(dimethylamino)silan
TVS	tetravinylsilan
n	index lomu
k	extinkční koeficient
GPS.....	generátor polarizovaného stavu
DPS.....	detektor polarizovaného stavu
PEM.....	photoelastic modulator – fotoelastický modulátor
Δ	relativní změna fáze mezi rovnoběžnou a kolmou složkou polarizovaného světla
Ψ	podíl amplitud mezi rovnoběžnou a kolmou složkou polarizovaného světla
$h\nu$	energie fotonu

λ	vlnová délka světla
N	komplexní index lomu
ε	komplexní permitivita
α	absorpční koeficient
R	reflektance
T	transmitance
E_g	energie zakázaného pásu
φ	úhel dopadu a odrazu
r_s, r_p	komplexní odrazové koeficienty
N_0	komplexní index lomu prostředí
N_s	komplexní index lomu substrátu
n_s	index lomu substrátu
k_s	extinkční koeficient substrátu
φ_0, φ_s	komplexní úhly odvozené ze Snellova zákona
d	tloušťka vrstvy
N_f	komplexní index lomu filmu
φ_f	komplexní úhel uvnitř filmu definován Snellovým zákonem
$r_{1s,p}$	komplexní koeficient odrazu pro mezifázi vzduch–film
$r_{2s,p}$	komplexní koeficient odrazu pro mezifázi film–substrát
CCP	capacitively coupled plasma – kapacitně vázané plazma
rpm	rotations per minute – otáčky za minutu
OFHC	oxygen free high conductivity – bezkyslíkatá vysoce vodivá měď
T	perioda
t_{ON}	časový interval, kdy je zapnut výboj generátoru
t_{OFF}	časový interval, kdy je vypnut výboj generátoru
S	střída
P_{ef}	efektivní výkon
P_{kont}	celkový dodaný výkon
LC	obvod složený z cívky a kondenzátoru
P_{sk}	skutečný výkon
P_{zt}	odražený výkon
δ	fáze zpoždění kompenzátoru
I	intenzita světla
I_s, I_c	přidružené elipsometrické parametry
A_0	modulovaná amplituda
V	excitační napětí
MWL-SCAN ...	multikanálový spektrograf
d_{teor}	předpokládaná tloušťka vrstvy
d_{skut}	skutečná tloušťka vrstvy
$\varepsilon_2(E)$	imaginární část dielektrické funkce
A_T	Taucova konstanta
Γ	rozšiřovací parametr
A_0	energie nejvyššího přechodu

E_g	šířka zakázaného pásu
$\varepsilon_1(E)$	skutečná část dielektrické funkce
P	Cauchyho principová část integrálu
ε_1^∞	fitovací parametr
n_{Si}	index lomu křemíkového substrátu
n_{SiO_2}	index lomu vrstvy nativního oxidu křemičitého
$n_{a-SiC:H}$	index lomu karbidové vrstvy
$n_{a-SiO:H}$	index lomu oxidové vrstvy
χ^2	odchylka metody nejmenších čtverců
UV	Ultraviolet – ultrafialové záření